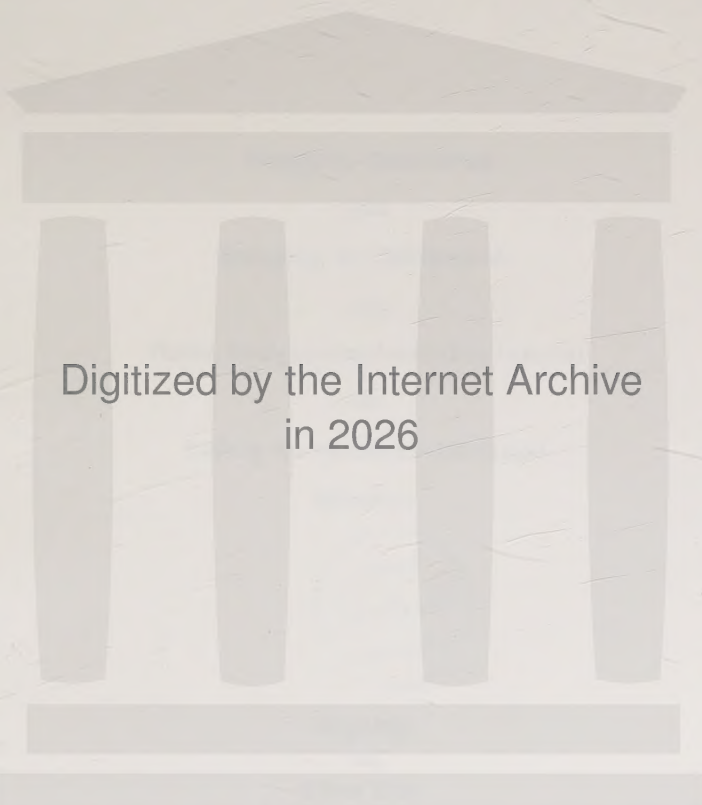


**Untersuchungen zum reaktiven Verhalten
des Di-cyclopentadienyl-chroms
und anderer Aromaten-Metall-Komplexe
des Vanadins, Chroms, Mangans und Wolframs**

Klaus Ulm

1961



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555208_0016

Untersuchungen zum reaktiven Verhalten
des Di-cyclopentadienyl-chroms
und anderer Aromaten-Metall-Komplexe
des Vanadins, Chroms, Mangans und Wolframs

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Klaus Ulm

aus

Berlin

1961



Berichterstatter: Prof. Dr. E.O. Fischer

Tag der mündlichen Prüfung: 22. NOV. 1961

Druck: Steinbauer u. Rau, München 2

Meiner Mutter gewidmet



Die vorliegende Arbeit wurde unter der Anleitung von Herrn Prof.Dr. Ernst Otto Fischer am Anorganisch-Chemischen Institut der Ludwig-Maximilians-Universität zu München in der Zeit von Mai 1959 bis Juli 1961 angefertigt.

Meinem Lehrer,

Herrn Prof.Dr. Ernst Otto Fischer,

sage ich mit dem Gefühl der Verehrung meinen Dank für die Förderung dieser Arbeit. Sie beruhte nicht allein in der wissenschaftlichen Anleitung und Betreuung, sowie der Ausstattung mit modernstem Laborgerät, sondern schloss auch so viel persönliche Anteilnahme und materielle Unterstützung ein, dass ich dies besonders dankbar achte.

Mein Dank gilt auch dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. Egon Wiberg, für die Überlassung aller Institutseinrichtungen.

Für die Aufnahme zahlreicher Infrarot-Spektren bedanke ich mich bei Fräulein H. Hummel, für deren häufige Interpretierung bei Herrn Dr.H.P. Fritz und Herrn Dipl.-Chem. R.D. Fischer.

Nennenswerte Unterstützung fand ich durch die äusserst sachkundige, rasche und ideenreiche Arbeitsweise unseres Instituts-Glasbläsermeisters A. Ochs, sowie durch Herrn M. Barth, der zahlreiche Mikroanalysen durchführte.

A. <u>EINLEITUNG</u>	1
B. <u>ALLGEMEINER TEIL</u>	3
I. <u>Acylierungsversuche an Aromaten-Komplexen des Chroms und Wolframs mittels der Friedel-Crafts-Reaktion</u>	3
a. Versuche an $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	3
b. Versuche an $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$	5
c. Versuche an $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$	7
d. Versuche zur Darstellung von Monocyclopentadienyl- tetra-carbonyl-Kationen des Chrom(II)	7
II. <u>Umsetzungen von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit CO und H_2 im Autoklaven</u>	9
a. Eigenschaften und Molekelgestalten der neuen Reaktionsprodukte	10
1. $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_5\text{H}_7(\text{CO})_2$	10
α . Strukturuntersuchungen	11
2. " $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_5\text{H}_7(\text{CO})_2]_2$ "	13
b. Verlauf der Druckreaktion in Abhängigkeit von Temperatur, Druck, Reaktionsdauer und Molverhältnis der Reaktionspartner .	14
c. Deutung des Reaktionsablaufs	15
III. <u>Umsetzungen von $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit Elementen der VI. Hauptgruppe</u>	16
a. Allgemeines Oxydationsverhalten der Dicyclopentadienyle des V, Cr und Mn	16
b. Oxydationsreaktionen an $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	17
1. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{VO}]_x$	17
2. Ein höherer Vanadin-Oxid-Komplex	18
c. Umsetzungen von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit O_2 , S, Se und Te	19
1. Oxydation von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit O_2	19
α . Eigenschaften der Reaktionsprodukte	20
β . Molekelgestalt und Bindung	22
2. Umsetzung von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit S	25
α . Eigenschaften des Reaktionsproduktes und Strukturfragen .	25
3. Umsetzung von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit Se	26
4. Versuch einer Umsetzung von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit Te	27
d. Oxydationsversuche an $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	27
IV. <u>Umsetzungen von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit Halogenierungsmitteln</u>	28
a. Versuche mit freien Halogenen Cl_2 , Br_2 und I_2	28
b. Zur Reaktion mit CCl_4	29

	Seite
c. Umsetzungen mit Pyridiniumperhalogeniden	33
d. Reaktionen mit Allylhalogeniden	35
e. Deutung der Ergebnisse	38
V. <u>Umsetzungen mit Hilfe von UV-Licht</u>	40
a. Versuche zum Austausch von CO-Gruppen in	
$C_5H_5Cr(CO)_3H$	40
1. Umsetzung mit Butadien(1, 3)	41
2. Versuch der Umsetzung mit C_2H_4	41
b. Versuche zum Austausch von CO-Gruppen in $C_5H_5CrC_5H_7(CO)_2$	42
1. Versuch der Umsetzung mit Cyclopentadien	42
2. Versuch der Umsetzung mit Butadien(1, 3)	42
c. Untersuchungen zur Ringerweiterung an Aromaten-Chrom-	
Komplexen	43
1. Versuche an $Cr(C_6H_6)_2$	43
2. Versuche an $Cr(C_5H_5)_2$	43
VI. <u>Die Feinstruktur der Röntgen-K-Absorptionskanten einiger</u>	
<u>Aromaten-Komplexe des Chroms</u>	44
C. <u>EXPERIMENTELLER TEIL</u>	47
Allgemeine Arbeitsmethodik	47
Darstellung von $Cr(C_5H_5)_2$ als Ausgangsmaterial	47
I. <u>Acylierungsversuche</u>	48
a. Versuche an $Cr(C_5H_5)_2$	48
b. Versuche an $C_5H_5Cr(CO)_3H$ und $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$	49
1. $C_5H_5Cr(CO)_3H$ mit $(CH_3CO)_2O$ und $AlCl_3$	49
2. $C_5H_5Cr(CO)_3H$ mit $(CH_3CO)_2O$ und BF_3	50
3. $C_5H_5Cr(CO)_3H$ mit $(CH_3CO)_2O$ und $BF_3 \cdot O(CH_3)_2$	50
4. $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$ mit $(CH_3CO)_2O$ und $AlCl_3$	50
c. Versuche an $C_5H_5W(CO)_3H$	50
d. Versuche zur Darstellung von Monocyclopentadienyl-	
tetracarbonyl-Kationen des Chrom(II)	51
1. Versuch zur Synthese von $[C_5H_5Cr(CO)_4]AlCl_4$ im Auto-	
klaven	51
2. Darstellung von $[C_5H_5Cr(CO)_4]BF_4$ im Autoklaven	51
II. <u>Umsetzungen von $Cr(C_5H_5)_2$ mit CO und H_2 im Autoklaven</u>	53
a. Darstellung von $C_5H_5CrC_5H_7(CO)_2$	53
b. Darstellung eines " $[C_5H_5CrC_5H_7(CO)_2]_2$ "	54

III. Umsetzungen von $V(C_5H_5)_2$, $Cr(C_5H_5)_2$ und $Mn(C_5H_5)_2$ mit Elementen der VI. Hauptgruppe	55
a. $V(C_5H_5)_2$	55
1. Darstellung von $[C_5H_5VO]_x$	55
2. Darstellung eines höheren Vanadin-Oxid-Komplexes	55
b. $Cr(C_5H_5)_2$	56
1. Darstellung von $[C_5H_5CrO]_4$	56
α , Darstellung eines " $C_5H_5HgOHgC_5H_5$ "	58
2. Darstellung von $[C_5H_5CrS]_y$	58
α , Bestimmung der Dichten von $[C_5H_5VO]_x$ und $[C_5H_5CrS]_y$	59
3. Darstellung von $[C_5H_5CrSe]_z$	60
4. Versuch der Darstellung eines $\{C_5H_5CrTe\}$	60
c. $Mn(C_5H_5)_2$	61
1. Versuch der Darstellung eines $\{C_5H_5MnO\}$	61
IV. Umsetzungen von $Cr(C_5H_5)_2$ mit Halogenierungsmitteln	62
a. Versuche mit freien Halogenen	62
1. $Cr(C_5H_5)_2$ und Cl_2	62
2. $Cr(C_5H_5)_2$ und Br_2	62
3. $Cr(C_5H_5)_2$ und I_2	63
b. Versuche mit CCl_4	63
1. Darstellung von $(C_5H_5)_3Cr_2Cl_3$	63
2. Darstellung von $C_5H_5CrCl_2 \cdot OC_4H_8$	64
3. Darstellung von $[C_5H_5CrCl_2]_2 \cdot O_2C_4H_8$	64
4. Darstellung von $C_5H_5CrCl_2$	64
5. Darstellung von $C_5H_5CrCl_2 \cdot OH_2$	65
c. Versuche mit Pyridiniumperhalogeniden	65
1. Darstellung von $C_5H_5CrBr_2 \cdot NC_5H_5$	65
2. Darstellung von $C_5H_5CrI_2 \cdot NC_5H_5$	66
d. Reaktionen mit Allylhalogeniden	67
1. Darstellung von $C_5H_5CrBr_2$	67
2. Darstellung von $[Cr(C_5H_5)_2]I$	67
α , Darstellung von $[Cr(C_5H_5)_2][B(C_6H_5)_4]$	67
β , Darstellung von $[Cr(C_5H_5)_2][Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$	68
V. Umsetzungen mit Hilfe von UV-Licht	68
a. Versuche zum Austausch von CO-Gruppen in $C_5H_5Cr(CO)_3H$	68
1. Darstellung von $C_5H_5CrC_4H_7(CO)_2$	68
2. Versuch der Darstellung von $C_5H_5Cr(C_2H_4)_2(CO)_2$	69

b. Versuche zum Austausch von CO-Gruppen in	
$C_5H_5CrC_5H_7(CO)_2$	69
1. Versuch zur Darstellung von $C_5H_5CrC_5H_7(C_5H_6)$	69
2. Versuch zur Darstellung von $C_5H_5CrC_5H_7(C_4H_6)$	70
c. Umsetzungen zur Ringerweiterung	70
1. Versuch an $Cr(C_6H_6)_2$	70
2. Versuch an $Cr(C_5H_5)_2$	71
VI. <u>Experimentelles zur Röntgenabsorptionskanten-Messung</u>	
<u>an luftempfindlichen Aromaten-Komplexen</u>	71
D. <u>ZUSAMMENFASSUNG</u>	73
Literaturverzeichnis	78

A. Einleitung

In den letzten Jahren ist dem Gebiet der Aromaten-Metall-Komplexe von den verschiedensten Arbeitskreisen in mannigfaltigen Richtungen und steigendem Masse starkes Interesse entgegengebracht worden. Dabei spielten zunächst die Elemente der ersten Übergangsperiode eine vorherrschende Rolle. So wurden bald nach der Entdeckung des Ferrocens, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (1), in rascher Folge auch die ungeladenen Dicyclopentadienyle der Elemente Ni, Co, Mn und Cr aufgefunden.

Die VI. Nebengruppe, deren Vertreter Chrom in dieser Arbeit die umfassendste Rolle spielt, rückte besonders in den Blickpunkt, als im Jahre 1955 die Darstellung des Di-benzol-chroms, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, gelang (2). Zuvor waren bereits neben dem Di-cyclopentadienyl-chrom, $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (3), eine ganze Reihe gemischter Carbonyl-Aromaten-Komplexe wie $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Cr}_2(\text{CO})_3$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ (4), ferner auch Nitrosyl-Carbonyl-Aromaten-Komplexe bekannt geworden. Als salzartige Halogen-Verbindung wurde ein $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{J}$ (5) beschrieben. Die Benzol-Carbonyl-Verbindung $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ (6) wurde 1957, der Benzol-Cyclopentadienyl-Komplex $\text{C}_6\text{H}_6\text{CrC}_5\text{H}_5$ (7) 1958 zugänglich. Verschiedenste Derivate ersterer Verbindung mit kondensierten und substituierten Aromaten liessen sich bald ebenfalls isolieren (8).

Diese unvollständige Aufzählung zeigt bereits, dass heute auch beim Chrom eine grosse Zahl von Verbindungen bekannt ist, deren stabilisierendes Prinzip die Bildung von Durchdringungskomplexen unter Beteiligung der π -Elektronen der Aromaten-Liganden darstellt.

Die Bindung Metall-Ligand beruht dabei, wenn man von salzartigen Verbindungen und auf Dipolwechselwirkungen beruhenden Anlagerungskomplexen absieht, auf der Auffüllung der Elektronenschalen des Übergangsmetalls durch bindungsmässig unbeanspruchte Valenz-Elektronen der Ligandenpartner. Die Möglichkeit zu solchen Bindungsverhältnissen wurde 1931 von SIDGWICK (9) als erstem festgestellt. Im Falle der Aromaten-Komplexe vermittelt dabei nun nicht ein einziges freies Elektronenpaar wie zum Beispiel bei CO die Bindung zum Metall, sondern die Gesamtheit der senkrecht zur Ringebene angeordneten π -Elektronen. Sie vermag nach dem heutigen Stand der Erkenntnisse die freien Orbitale des Zentralmetalls nach Möglichkeit vollständig zur nächsthöheren Edelgaskonfiguration zu ergänzen.

Trotz der beträchtlichen Vielfalt von Aromaten-Komplexen des Chroms und zahlreicher Untersuchungen über sie stehen jedoch nach wie vor zahlreiche Fragen, besonders zum reaktiven Verhalten des $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ offen, zu deren Aufklärung die vorliegende Arbeit einen Beitrag liefern sollte.

So war zu untersuchen, inwieweit der aromatische Charakter der bei der Komplexbildung beteiligten Ringsysteme - hier des symmetrisierten Cyclopentadienyl-Rings - in den entstehenden Chrom-Verbindungen erhalten bleibt. Hierzu wurden drei geeignet erscheinende Cyclopentadienyl-Chrom-Komplexe ausgewählt und zum Vergleich das Verhalten einer Wolfram-Verbindung untersucht.

Auch warf der Verlauf der Druckreaktion von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit CO und H_2 (4) die Frage nach dem genauen Reaktionsgeschehen und der Existenzmöglichkeit weiterer Cyclopentadienyl-Carbonyl-Komplexe des Chroms auf.

Von grundsätzlicher Bedeutung schien weiterhin die Klärung der Vorgänge bei der Oxydation des sehr luftempfindlichen gelösten $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit Sauerstoff, die, wie schon das Auftreten von tiefgefärbten, kurzzeitig beständigen Übergangsstufen nahelegte, durchaus über definierte Verbindungen verlaufen konnte. Im Anschluss an die Ergebnisse dieser Versuche wurden dann die Untersuchungen auch auf die Dicyclopentadienyle der benachbarten Übergangselemente Vanadin und Mangan ausgedehnt. Die nachstehend gewählte Gliederung wurde allerdings der Systematik des Periodensystems durch die Reihenfolge V, Cr, Mn angepasst.

$\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ bot auch die Möglichkeit, die abgestufte Reaktionsfähigkeit gegenüber den höheren Sauerstoff-Homologen Schwefel, Selen und Tellur zu studieren.

Ebenso versprachen Umsetzungen mit Halogenierungsmitteln Einblicke in das Verhalten des Komplexes bei Wertigkeits- und Koordinationszahlwechsel, sowie die Isolierbarkeit neuartiger Verbindungstypen, die den Einfluss eines stark elektronegativen Halogenliganden in Gegenstellung zu einem aromatisierten Fünfring auf die Metall-Ringbindung deutlich machen konnten. Auf diese Weise sollte die Beantwortung zahlreicher, in der Literatur bisher ungelöster Fragen erreichbar sein, die die Reaktionen von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in sauren, wässrigen Lösungen und gegenüber chlorhaltigen Agenzien betrafen (10).

Einige Liganden-Austauschversuche an Chrom-Komplexen bilden den Inhalt eines weiteren Kapitels dieser Arbeit. Hier wie bei den folgenden Ringerweiterungsversuchen wurde UV-Licht als bewährtes Hilfsmittel für Reaktions-Anregung und Ligandenaustausch angewandt.

Schliesslich wird die Feinstruktur der Röntgen-K-Absorptionskanten einiger Aromaten-Chrom-Komplexe vor allem im Zusammenhang mit den im Rahmen der Arbeit aufgetretenen Struktur-Problemen kurz diskutiert und auf experimentelle Besonderheiten bei der Vorbereitung der luftempfindlichen Proben hingewiesen.

Damit ist ein einleitender Überblick über die Fragestellungen dieser Arbeit gegeben.

B. Allgemeiner Teil

I. Acylierungsversuche an Aromaten-Komplexen des Chroms und Wolframs mittels der Friedel-Crafts-Reaktion

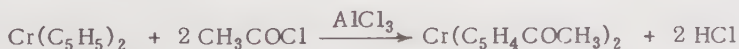
a. Versuche an $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$

Die Eigenschaften des Di-cyclopentadienyl-chroms machen das Arbeiten unter strengstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss notwendig. Die tiefrubinroten Kristalle vom Schmelzpunkt 173° sind zwar unter diesen Bedingungen bis 400° völlig stabil, werden von Licht nicht zersetzt und von N_2 -gesättigtem Wasser nur sehr langsam angegriffen, geraten aber bei feiner Verteilung an Luft sofort ins Brennen und verändern sich als kompaktere Masse daran unter Schwarzfärbung. Bei Einwirkung verdünnter Mineralsäuren entstehen vorübergehend beständige blaue Lösungen, deren Zusammensetzung noch ungeklärt ist.

Die bei 60 - 100° im Hochvakuum sublimierbare Substanz ist in protoneninaktiven, organischen Lösungsmitteln gut löslich. Langsame Zersetzung tritt in Methanol ein. In benzolischer Lösung liegt Di-cyclopentadienyl-chrom in monomerer Form vor (Molgewicht: ber. $182,21$, gef. 177). Dampfdruckmessungen bestätigen diesen Befund (11). Magnetische Untersuchungen zeigen das Vorhandensein von zwei unpaaren Elektronen an, was mit der Auffassung der Verbindung als Durchdringungskomplex mit d^2sp^3 -Konfiguration in Einklang steht. Es wird alsdann eine edelgasähnliche Anordnung von 34 Elektronen am Zentralmetall erreicht.

Inwieweit bei diesen Bindungsverhältnissen der aromatische Charakter der symmetrisierten Fünfringe im Komplex erhalten bleibt, sollte durch Substitutionsversuche mit Hilfe der Friedel-Crafts-Reaktion geklärt werden. Bekanntlich sind solche bei den entsprechenden Dicyclopentadienylen des Fe (12), Ru und Os (13), sowie bei gemischten Cyclopentadienyl-Carbonyl-Derivaten des Mn (14), Cr (15) und V (16) erfolgreich verlaufen. Die aussichtsreichsten experimentellen Voraussetzungen waren durch sie bereits aufgezeigt.

Allen diesen Verbindungen ist im Gegensatz zu $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ die stabile Edelgaskonfiguration am Zentralatom gemeinsam, was auch in der weitgehenden Luftbeständigkeit dieser Substanzen zum Ausdruck kommt. Entsprechende Acylierungsversuche bei $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, etwa im Sinne einer Umsetzung nach



stiessen schon zu Beginn auf experimentelle Schwierigkeiten. Die für die Friedel-Crafts-Reaktion üblichen Lösungsmittel wie Schwefelkohlenstoff und Methylenchlorid erwiesen sich selbst bei absoluter Reinheit in diesem Falle als ungeeignet.

In CS_2 trat sofortige Zersetzung des Di-cyclopentadienyl-chroms ein, die selbst bei tiefer Temperatur (Methanol/Trockeneis-Gemisch von etwa -60 bis -70°) beobachtet werden konnte.

Mit CH_2Cl_2 reagierte $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, manchmal erst nach Zugabe des Katalysators und Acylierungsmittels, sogar unter starker Erwärmung und Blaugrün-Färbung der Lösung. Aus ihr liess sich nach Abzug des Lösungsmittels durch Sublimation eine uneinheitliche, blaugrüne, kristalline, vermutlich Di-cyclopentadienyl-chrom(III)-chlorid, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{CrCl}$, oder Cyclopentadienyl-chrom(III)-dichlorid, $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrCl}_2$, enthaltende Substanz gewinnen, die jedoch auch durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 und CCl_4 nicht in reiner Form zu isolieren war (17). Eine Verbindung mit analogem Verhalten wurde durch Umsetzung von NaC_5H_5 mit CrCl_3 im Molverhältnis 1 : 1 und anschliessende Sublimation des getrockneten Reaktionsrückstandes im Hochvakuum erhalten.

Als Lösungsmittel wurde nach diesen Erfahrungen bei den Substitutionsversuchen absolutes, N_2 -gesättigtes Cyclohexan verwendet, in dem allerdings sämtliche gebräuchlichen Friedel-Crafts-Katalysatoren mindestens sehr schlecht, wenn nicht unlöslich sind. Zu der rotbraunen Lösung von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in Cyclohexan gab man zuerst den Katalysator (AlCl_3 , BF_3 als freies Gas, sowie in Form des Dimethylätherats oder ZnCl_2), darauf das Acylierungsmittel (CH_3COCl , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ oder $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$) hinzu. Durch die Variierung von Katalysator und Acylierungsmittel, die sich in Aktivität und Reaktivität abgestuft unterscheiden, sollten die Versuche eine möglichst breite Aussage gestatten. Die Komponenten wurden im Molverhältnis



umgesetzt. Bei der Verwendung von Acetanhydrid wurde ein Verhältnis



eingehalten. Es wurde also ein geringer Überschuss an Acylierungsmittel und ein beträchtlicher an Katalysator gewählt, da nach den Erfahrungen anderer Autoren mit einer Komplexbildung zwischen dem erwarteten Keton und dem Katalysator zu rechnen war, die Reaktion also bei ungenügendem Überschuss vorzeitig zum Stillstand kommen musste. Im Einzelfall konnten die Katalysator-Komplexe sogar als definierte stöchiometrische Verbindungen isoliert werden (14). Die Umsetzung erfolgte unter längerem Rühren bei verschiedenen Temperaturen zwischen 20° und 81° , dem Siedepunkt des Cyclohexans. Obwohl sich die Lösungen verfärbten, wurde beim Arbeiten mit Acylchloriden keine HCl -Entwicklung beobachtet, was auf ein Ausbleiben der Reaktion schliessen liess. Mit AlCl_3 und $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{CH}_3)_2$ als Katalysator bildeten sich wechselnde, meist grünliche, in

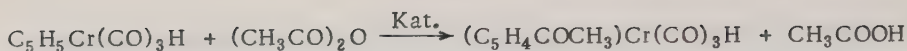
Cyclohexan unlösliche Addukte, die sich von der farblos gewordenen Lösung absetzen.

Bei der nachfolgenden Aufarbeitung, teilweise unter schonender Solvolyse mit Methanol, teilweise durch direkte Sublimation des vom Lösungsmittel befreiten Reaktionsrückstandes liess sich in keinem Fall eine substituierte Komplex-Verbindung fassen. Die Untersuchung erfolgte weitgehend mit Hilfe der IR-Spektroskopie. Die aus den Lösungen ausgefallenen Addukte enthielten stets die drei Ausgangskomponenten. Es gelang jedoch auf Grund der völligen Unlöslichkeit dieser Verbindungen in allen üblichen organischen Lösungsmitteln nicht, einheitliche Produkte zu isolieren. Die Addukte sind luft- und hydrolyseempfindlich. Bei der Sublimation im Hochvakuum zerfielen sie in den reinen Katalysator oder seine Addukte an das Acylierungsmittel, die sich als gelbe Öle abschieden, und in nicht flüchtige Rückstände.

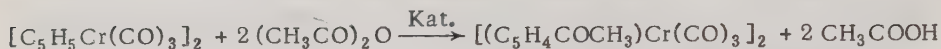
Diese Ergebnisse, die unter mannigfaltiger Variierung der Versuchsbedingungen erhalten wurden, legen die Vorstellung nahe, dass die durch die π -Elektronen bewirkte Bindung der Fünfringe an das Zentralmetall im Di-cyclopentadienylchrom bereits schwächer ist, als in den einleitend aufgezählten, substituierbaren Verbindungen. Daher resultiert eine leichtere Abspaltbarkeit der Fünfring-Liganden, die schon unter den Bedingungen der Friedel-Crafts-Reaktion einsetzt. Eine Bestätigung dieser Überlegungen wurde durch Infrarot-Untersuchungen erbracht, die eine deutliche Schwächung der Metall-Ring-Bindung im $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ gegenüber $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ erwiesen (18). Man könnte diese Tatsachen mit der fehlenden Edelgaskonfiguration am zentralen Chrom in Zusammenhang bringen.

b. Versuche an $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$

Nachdem die Acylierungsversuche am Di-cyclopentadienylchrom erfolglos verlaufen waren, boten sich zwei weitere Chrom-Komplexe im Cyclopentadienylchrom-tricarbonyl-wasserstoff, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$ (4) und im dimeren Cyclopentadienylchrom-tricarbonyl, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ (4), an. Beide weisen Edelgaskonfiguration des Zentralmetalls auf und sind in CS_2 unzersetzt löslich. Damit wären hier Vergleiche mit den erfolgreichen Versuchen an $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NO}$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ (14, 15, 16) möglich. Allerdings waren die ausserordentliche Labilität der Cr-H-Bindung des ersten Komplexes einerseits, die leichte Aufspaltbarkeit der Metall-Metall-Bindung der zweiten Verbindung zum anderen, Tatsachen, die den Erfolg der Versuche und die Richtung ihres Verlaufs nicht vorhersagen liessen. Geht doch der dimere Komplex unter H_2 -Druck schon bei 75° in 70% Ausbeute in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$ über, aus dem er andererseits durch Oxydation mit Luftsauerstoff dargestellt wird (4). In jedem Falle schien es interessant, das Verhalten dieser Verbindungen gegenüber den Bedingungen der Friedel-Crafts-Reaktion zu studieren, um zu prüfen, ob eine Umsetzung nach



bzw.



eintrat, wobei im zweiten Fall auch die Möglichkeit der Substitution nur eines Ringes gegeben war.

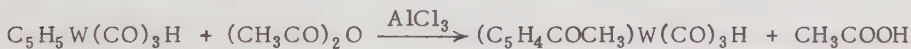
Die Versuche wurden in der gleichen Weise, wie zuvor beschrieben, nun in CS_2 als Lösungsmittel durchgeführt. Nur beschränkten sie sich bei der Wasserstoff-Verbindung auf die Verwendung von AlCl_3 und BF_3 als die erwiesenermassen besten Friedel-Crafts-Katalysatoren und auf $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ als eines der elektrophilsten Acylierungsmittel, während beim dimeren Komplex nur AlCl_3 und $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ benutzt wurden. Im Falle des $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$ trat auf die Zugabe von AlCl_3 und $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ im Molverhältnis von etwa 1 : 2.2 : 1.4 hin eine sofortige Verfärbung der Reaktionslösung nach blaugrün ein, nach der Methanolyse fand sich alle gefärbte Substanz im Alkohol, während der Schwefelkohlenstoff farblos war. Nach Abzug des Lösungsmittels liess sich eine hellblaue, kristalline Verbindung erhalten, die in Benzol und Diäthyläther unlöslich war und mit diesen Medien gewaschen wurde. Nach dem Umkristallisieren aus absolutem Methanol liessen sich Cr, aromatische Bestandteile, Al und Cl qualitativ nachweisen. Das IR-Spektrum schloss die Annahme einer Acylierung aus. Im Zusammenhang mit späteren Versuchen wird auf die Deutung dieser in anderer Weise verlaufenden Reaktion nochmals näher eingegangen (vgl. BId).

Verwendet man als Katalysator BF_3 als freies Gas oder in gebundener Form als Dimethylätherat (hier im Molverhältnis etwa 1 : 3 : 1.2), so erhält man im Laufe der Umsetzung neben fast farblosem CS_2 dunkelblaue hartnäckig feuchte Rückstände, die sich bei der üblichen Methanolyse der gesamten Reaktionsmischung unübersichtlich zersetzen und auch nicht sublimierbar sind. Dekantiert man dagegen das Lösungsmittel CS_2 ab, trocknet den Rückstand bei etwa 100° im HV und nimmt dann den dunkelblauen Rückstand in absolutem Methanol auf, so scheidet sich aus der zuerst blauen, dann grünbraun werdenden Lösung bald ein amorpher, leuchtend gelber, in Methanol völlig unlöslicher Rückstand ab, der in den charakteristischen IR-Banden weitgehend dem oben erwähnten AlCl_3 -Komplex ähnelte. Auch hier sei auf die späteren klärenden Versuche verwiesen. Auf Grund der Eigenschaften, der Unlöslichkeit in den meisten organischen Medien, der Nichtflüchtigkeit im Hochvakuum, dem Schmelzverhalten und der IR-Spektren war zu vermuten, dass salzartige Typen mit AlCl_4^- - und BF_4^- -Anionen und komplexen Kationen mit 3-4 Carbonyl-Gruppen pro Chromatom vorlagen (vgl. BId).

Aus der dimeren Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ erhielt man nach der bereits beschriebenen Aufarbeitung durch schonende Solvolyse und anschliessende Sublimation lediglich unsubstituierte, halogenhaltige, aber carbonylfreie Substanzen, die in Farbe und Verhalten den oben erwähnten Addukten (vgl. B1a) glichen. Unter den Reaktions-Bedingungen war also eine völlige Veränderung des Moleküls erfolgt. Auch hier bestimmt demnach die Labilität der Verbindung den Reaktionsablauf weitgehend.

c. Versuche an $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$

Ein Vergleich mit stabileren Komplexen der gleichen Art sollte diese Deutung unterstützen. Im Gegensatz zum Cyclopentadienyl-chrom-tricarbonyl-wasserstoff ist die Verbindung des homologen Wolframs (4) sowohl gegen Luft als auch bei erhöhter Temperatur recht beständig. Sie wird an Luft nur langsam unter H_2 -Abspaltung dimerisiert, der am Metall gebundene Wasserstoff wird selbst beim Erhitzen auf Temperaturen bis zu 180° nicht abgespalten. Möglichkeiten zur Substitution des Fünfrings schienen entsprechend dem Schema



unter gleichen Bedingungen also eher gegeben. Hier trat jedoch nach der Aufarbeitung unter Solvolyse anstatt eines acylierten Produkts bei der Sublimation in geringer Ausbeute von 0.9% d.Th. überraschenderweise ausschliesslich Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-chlorid, $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$, auf. Diese rote, kristalline Verbindung wird auch bei der Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$ mit CCl_4 gebildet (19). Sie schmilzt bei 140° und ist relativ luftbeständig. Statt einer Substitution des Ringes war also hier Austausch des Wasserstoffs gegen Chlor erfolgt.

d. Versuche zur Darstellung von Monocyclopentadienyl- tetracarbonyl-Kationen des Chrom(II)

Bei Arbeiten über kationische Cyclopentadienyl-carbonyl-äthylen- und reine Cyclopentadienyl-carbonyl-Komplexe des Fe, Mo und W (20, 21) hatte sich ein neues, allgemein anwendbares Reaktionsprinzip finden lassen. Es folgte dem Schema



(Me = Metall, D = Donor).

Ihm liegt die Überlegung zu Grunde, geeignete Liganden mit stark komplexbildenden Acceptorsystemen in Anwesenheit von Donatoren abziehen. Die dadurch zwischenzeitlich entstehende, allem Anschein nach hochreaktive Koordinationslücke wird durch den Donator aufgefüllt. Als Acceptoren für die Halogen-Liganden eignen sich die Friedel-Crafts-Katalysatoren, vor allem wasserfreie Aluminium(III)-

Halogenide. Als Donatoren kommen Äthylen, andere Olefine und Kohlenmonoxid in Frage.

Nachdem die oben beschriebenen Beobachtungen bei Acylierungsversuchen an $C_5H_5Cr(CO)_3H$ bereits vorlagen und die Umsetzungen in den Systemen $C_5H_5Me(CO)_3Cl/AlCl_3/CO/C_6H_6$ (Me = Mo, W) (21) nach vorstehendem Schema erfolgreich verlaufen waren, dehnten wir unsere Versuche auf das System $C_5H_5Cr(CO)_3H/AlCl_3$ bzw. $BF_3 \cdot O(CH_3)_2/CO/C_6H_6$ aus. Die Aussicht, auf diese Weise bei erhöhtem Druck und höherer Temperatur zu kationischen Chrom-Tetracarbonyl-Komplexen mit der wenig begünstigten Koordinationszahl 7 zu gelangen, schien gegeben. Eine Prüfung der bei den Acylierungsversuchen in schlechter Ausbeute und Reinheit gefundenen Substanzen, die nach den IR-Spektren Hinweise für das Vorliegen von Tetracarbonyl-Kationen brachten, bestärkte uns in unseren Hoffnungen.

Der den $C_5H_5Me(CO)_3Cl$ -Verbindungen des Mo und W entsprechende Cl-Komplex des Cr ist noch nicht bekannt. Versuche einer den Mo- und W-Komplexen analogen Darstellung aus der Wasserstoff-Verbindung und CCl_4 (19) waren bis jetzt erfolglos. So musste $C_5H_5Cr(CO)_3H$ selbst verwendet werden. Teilweise wurden auch Ansätze mit einer nicht völlig aufgeklärten grünen, Cl-haltigen Substanz unternommen, die bei der Umsetzung von $C_5H_5Cr(CO)_3H$ mit CCl_4 anfällt. Analytisch entsprechen die grünen, schillernden Blättchen zwar nicht einem $C_5H_5Cr(CO)_3Cl$, auch unterscheiden sie sich in der Farbe sehr von den entsprechenden roten Mo- und W-Komplexen. Die Substanz reagierte jedoch bei unseren Autoklaven-Versuchen analog.

Beim Einsatz von $AlCl_3$ als "Acceptor" - da hier nicht ein Cl-, sondern ein H-Ligand abgezogen wird, verliert dieser Begriff seine exakte Bedeutung - und als Anionenbildner erhielt man eine in allen Eigenschaften mit dem blauen Acylierungsprodukt (vgl. B I b) übereinstimmende Verbindung. Ihre grosse Hydrolyseempfindlichkeit einerseits, die sofortige Zersetzung in Lösungsmitteln wie Methanol und Tetrahydrofuran, in denen sie sich leicht mit tiefblauer Farbe aufnehmen lässt, andererseits, verhinderte jedoch die Isolierung des analysenreinen Komplexes.

Darauf wurde auf Bortrifluorid zurückgegriffen, dessen geringere hydrolytische Empfindlichkeit innerhalb eines Komplexverbandes seit langem bekannt ist. Es wurde in Form seines Dimethylätherats im Überschuss zusammen mit $C_5H_5Cr(CO)_3H$ in benzolischem Medium bei 70° und 250 at CO-Druck 20 Stdn. im Autoklaven umgesetzt. Danach hatte sich die vorher grüngelbe Lösung fast völlig entfärbt. Ein dunkelgelber, verunreinigter Niederschlag hatte sich abgesetzt (vgl. B I b). Das analysenreine Produkt der Formel $[C_5H_5Cr(CO)_4]BF_4$ liess sich daraus durch mehrfaches Umkristallisieren in gelben, etwas grünstichen Kristallen erhalten. Bei Fällung aus einer Lösung in Aceton mit unpolaren Solvenzien wie n-Pentan

isoliert man die Verbindung als rein gelbes Pulver. Sie ist diamagnetisch mit einer Molsuszeptibilität $\chi_{\text{Mol}}^{\text{T} \rightarrow \infty} = -(155.5 \pm 49) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ (22). Dieses Verhalten ist für ein $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_4]^+$ -Kation zu erwarten. Die Banden des symmetrisierten, π -gebundenen Fünfrings treten bei 3106, 1433/1399, 1121 und 1017/cm in Erscheinung. Sie liegen bei den charakteristischen Frequenzen des C_5H_5 -Liganden, die durch Vermessung einer grossen Anzahl Cyclopentadienyl-Komplexe festgelegt werden konnten (23). Die CO-Gruppen lassen sich durch Absorptionen bei 2105 (ss), 2028 (ss) und 1984/cm (sw), die BF_4^- -Gruppe durch eine sehr starke und breite Bande bei 1053/cm identifizieren. Die Bedeutung der Abkürzungen ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die Verbindung ist nur in der Hitze in stark polaren Medien wie Aceton und Wasser etwas löslich. Sie zersetzt sich aber in letzterem schon nach wenigen Minuten. An Luft ist sie mässig stabil.

Durch diese Ergebnisse ist das überraschende Auftreten von Tetracarbonyl-Kationen, das schon bei der Methanolyse der Endprodukte unserer Acylierungsversuche an $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$ vermutet worden war, bestätigt worden. Durch Vergleich der IR-Spektren konnte die Identität der auf den beiden Wegen dargestellten Substanzen gesichert werden. Ungeklärt bleibt dagegen, wie es bei dem ersten Reaktionsweg zur Bildung von Tetracarbonyl-Kationen überhaupt kommen konnte.

Die Eigenschaften des gefundenen Cyclopentadienyl-chrom-tetracarbonyl-tetrafluoroborats zeigen weitgehende Ähnlichkeit mit den analogen Verbindungen des Mo und W (21), so im Lösungsverhalten, der Fällbarkeit der Kationen und im IR-Spektrum. Versuche, auch Äthylen unter Anwendung des gleichen Reaktionsprinzips als Liganden in einen Chrom-Komplex einzuführen, verliefen erfolglos. Man kann nur vermuten, dass dafür vielleicht sterische Gründe massgeblich sind.

II. Umsetzungen von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit CO und H_2 im Autoklaven

Eine grosse Rolle im Verlaufe der Diskussion der Bindungsverhältnisse in den Aromaten-Metall-Durchdringungs-Komplexen spielten die Substanzen, die neben aromatischen Ringen noch andere herkömmliche Komplexliganden, wie Kohlenmonoxid, enthielten.

Bei der Druckreaktion des Di-cyclopentadienyl-chroms mit CO und H_2 , wie auch bei der Umsetzung mit CO allein, konnten verschiedene Erscheinungen beobachtet werden, die zur Isolierung mehrerer neuer Strukturtypen von π -Komplexen führten (4, 5a).

Zu den oben beschriebenen Acylierungsversuchen benötigten wir dimeres Cyclopentadienyl-chrom-tricarbonyl. Wir unternahmen daher Versuche, das Ausgangsmaterial $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$ in grösseren Ansätzen und besseren Ausbeuten als bisher (4, 5a) aus $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, CO und H_2 darzustellen. Diese Versuche führten zu bisher der Beobachtung entgangenen neuen, in sehr geringer Menge entstehenden Verbindungen.

a. Eigenschaften und Molekelgestalten der neuen Reaktionsprodukte

1. $C_5H_5CrC_5H_7(CO)_2$

Die in ihren Ausbeuten und Endprodukten sehr stark von bereits kleinsten Änderungen der Druck-, Temperatur- und Zeitbedingungen abhängige Reaktion von $Cr(C_5H_5)_2$ mit CO und H_2 liefert, wie früher beschrieben, bei 70° und 15 Stunden Laufzeit als Hauptprodukt $C_5H_5Cr(CO)_3H$ (4). Bei der verfünffachten Menge an Ausgangsmaterial fanden wir nun unter Anwendung derselben Bedingungen bei der Aufnahme des Reaktionsproduktes in wässriger NaOH, die nach



$C_5H_5Cr(CO)_3H$ durch Salzbildung entzieht, dass ein beträchtlicher unlöslicher, vorwiegend gelbgrünlicher Rückstand hinterblieb. Sublimationsversuche mit ihm im Hochvakuum bei $60-140^\circ$ lieferten in äusserst geringer Menge gelbe, im Gegensatz zu $C_5H_5Cr(CO)_3H$ gut luftbeständige Kristalle mit etwa 20° höherem Schmelzpunkt und einem sehr linienreichen IR-Spektrum, das unter anderem CO-Liganden und CH_2 -Gruppen erkennen liess.

Es gelang in der Folge durch sorgfältige Ermittlung der optimalen Reaktionsbedingungen, die anfängliche Ausbeute von etwa $0,4\%$ des theoretischen Wertes durch genaueste Einhaltung einer Temperatur von $65-68^\circ$ bei 50 at H_2 , 150 at CO und 15 Stunden Laufzeit bis auf ungefähr $3,5\%$ zu steigern.

Man erhält den reinen Komplex nach mehrfacher Hochvakuumsublimation oder auch durch wiederholtes Umkristallisieren aus n-Pentan und sorgfältiges Trocknen als gelbes, kristallines Produkt vom Schmelzpunkt $73-74^\circ$. Oberhalb desselben beobachtet man bald Schwarzfärbung der zunächst klaren gelben Flüssigkeit. Die Verbindung löst sich entsprechend ihrem in Benzol bei 25° gemessenen Dipolmoment von $\mu = 3,49 \pm 0,06$ Debye (24) vorzüglich in polaren organischen Medien wie Aceton, Tetrahydrofuran, Diäthyläther, ferner auch sehr gut in Benzol und Cyclohexan, schwächer hingegen in Pentan, Hexan und ähnlichen. Zersetzung tritt ein in halogensubstituierten Kohlenwasserstoffen und Dimethylsulf-oxid. In Benzol findet man ein der Bruttoformel $CrC_{12}H_{12}O_2$ entsprechendes Molegewicht. Der Komplex ist luft- und hydrolysebeständig und lässt sich unter relativ geringfügigen Verlusten bei $50-70^\circ$ resublimieren. Die quantitative Untersuchung auf der magnetischen Waage ergab Diamagnetismus (22, 25). Die gemessenen Molsuszeptibilitäten sind

$$\chi_{Mol}^{298^\circ K} = -97,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}, \quad \chi_{Mol}^{193^\circ K} = -76,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol} \text{ und}$$

$\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = -31.0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$, woraus sich $\chi_{\text{Mol}}^{T \rightarrow \infty} = -(125 \pm 36) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$

errechnet. Die erwartete Schalenauffüllung am Zentralmetall wird damit entsprechend der Abb. 1 bestätigt.

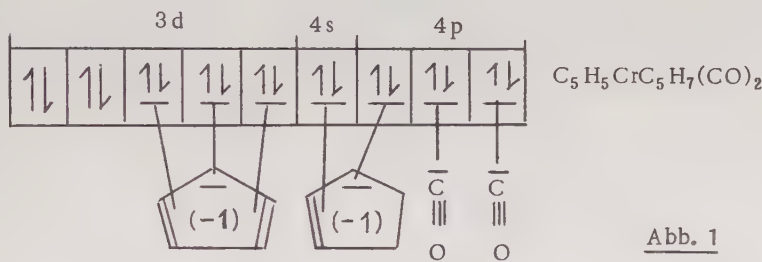


Abb. 1

α. Strukturuntersuchungen

Nachdem das IR-Spektrum in den Banden der Ringliganden sehr ähnlich dem des $\text{NiC}_{10}\text{H}_{12}$ war, das damals als " $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ " aufgefasst wurde (26), lag zunächst auch hier die Postulierung eines $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}(\text{CO})_2$ nahe (27). Als dann jedoch bei verfeinerter Strukturanalyse die Nickel-Verbindung als ein Cyclopentadienyl-cyclopentenyl-nickel $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_7$ (28) erkannt wurde, war auch für das $\text{CrC}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ vorallem eine "en-yl"-Struktur in Betracht zu ziehen.

In der Tat findet man im IR-Spektrum für den C_5H_7 -Liganden eine sehr intensive C-H-Valenzfrequenz der CH_2 -Gruppen bei $2865/\text{cm}$, während der symmetrisierte C_5H_5 -Ring an seinen charakteristischen Absorptionen bei 3096, 3044, 1425, 1119, 1006 und $825/\text{cm}$ zu erkennen ist. Die CO-Valenzfrequenzen treten bei 1916 und $1835/\text{cm}$ auf. Der Cr- C_5H_5 -Valenz-Frequenz kann die Bande bei $419/\text{cm}$, der Cr-Cyclopentenyl-Valenz-Schwingung die bei $346/\text{cm}$ zugeschrieben werden. Die Cr-Cyclopentenyl-Kipp-Schwingung liegt bei $362/\text{cm}$.

Das Kernresonanzspektrum (29) der Verbindung bestätigte diesen Befund. Es zeigte in Benzol gegen Benzol als äusseren Standard Signale bei +116, +118, +139 und +222 Hz bei 40 MHz Arbeitsfrequenz, die im Verhältnis 5:1:2:4 stehen und praktisch völlig identisch mit denen von $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_7$ erscheinen. Sie müssen wie bei diesem den Wasserstoffatomen H_C eines symmetrisierten C_5H_5 -Ringes, dem Wasserstoff H_X am mittleren C-Atom des "en-yl"-Systems, den beiden restlichen H-Atomen H_A des "en-yl"-Systems, sowie den H-Atomen H_B der beiden Methylen-Gruppen zugeordnet werden (vgl. Abb. 2).

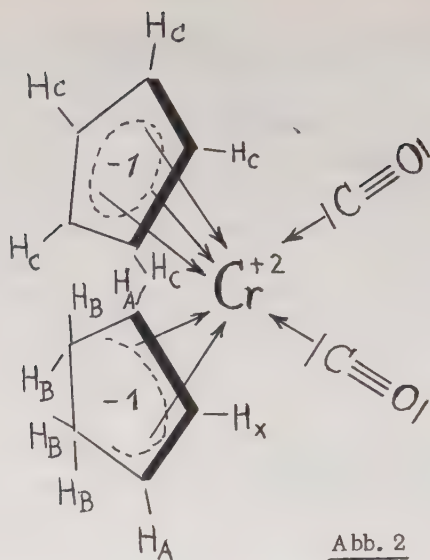


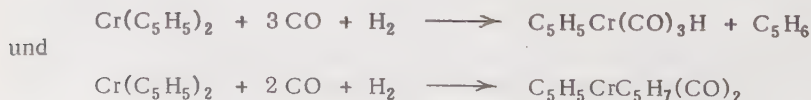
Abb. 2

Neben den Ergebnissen der physikalischen Messungen zeigt auch das Ausbleiben einer Reaktion des Komplexes mit Triphenylmethyl-tetrafluorborat (30), dass keine ungeladenen Dien-Reste vorliegen, da sonst auch hier Hydrid-Anion-Abspaltung erwartet werden sollte, wie sie bei ähnlichen Dien-Komplexen beobachtet wurde (31-33).

Für das Strukturproblem der damit unzweideutig als Cyclopentadienyl-cyclopentenyl-chrom(II) -dicarbonyl, $C_5H_5CrC_5H_7(CO)_2$, aufzufassenden Verbindung besitzt auch noch das beträchtliche Dipolmoment Bedeutung. Aus ihm ist zu folgern, dass die beiden CO-Liganden keinesfalls eine trans-Position zwischen beiden Ringen besetzen, sondern benachbarte cis-Stellung einnehmen. Dem zentralen Chrom(II) ist dabei die Koordinationszahl 7 zuzuschreiben im Sinne der Abbildung 2, welche unsere Vorstellungen über den Molekelbau und die Bindungsverhältnisse wiedergibt. Diese anomale Koordinationszahl ist beim homologen Molybdän(II) bereits seit einiger Zeit bekannt (34).

Die röntgenographische Strukturanalyse der Verbindung ist im Gange.

Es erscheint im übrigen bemerkenswert, dass bei den beiden wohl nach



zu formulierenden Bildungsreaktionen von $C_5H_5Cr(CO)_3H$ und $C_5H_5CrC_5H_7(CO)_2$ der in den Chrom-Komplex eintretende Wasserstoff sowohl die Bindung zum Metall wie auch zu einem Ligandenring aufnehmen kann. Die in den beiden Fällen entstehende Kryptonschale des Metalls ist wohl als treibendes Moment für diese zweifache Reaktionsmöglichkeit anzusehen.

Nach der Darstellung von "en-yl"-Komplexen mit Cyclopentenyl-Liganden, bei der erstmals die Möglichkeit des Übergangs eines Cyclopentadienyl-Anions in ein Cyclopentenyl-Anion aufgezeigt wurde, stehen jetzt grundsätzlich bei der Komplexbildung eines C_5 -Ringes mit Übergangsmetallen drei verschiedene Möglichkeiten der Bindung an das Zentralatom offen:

- 1) als Cyclopentenyl-Anion, z.B. im $C_5H_5NiC_5H_7$ oder $C_5H_5CrC_5H_7(CO)_2$
- 2) als unverändertes Dien, z.B. im $C_5H_5RhC_5H_6$ oder $C_5H_5IrC_5H_6$
- 3) als Cyclopentadienyl-Anion, z.B. im $Cr(C_5H_5)_2$ und zahlreichen anderen Komplexen.

2. $[C_5H_5CrC_5H_7(CO)_2]_2$

Nachdem bei Temperaturen bis zu 140° sämtliche flüchtigen Reaktionsprodukte aus dem in NaOH unlöslichen Rückstand der Umsetzung von $Cr(C_5H_5)_2$ mit CO und H_2 entfernt waren, hinterblieb ein immer noch gelblich gefärbtes Produkt. Die Prüfung ergab, dass sich daraus mit Benzol in äusserst geringer Menge eine gelbe Substanz ausziehen liess. Es wurden daher sämtliche Sublimationsrückstände mehrerer Autoklavenansätze gesammelt und gemeinsam mit Benzol extrahiert. So erhielt man etwa 150-200 mg einer gelben, feinkristallinen Substanz, die sich ab 190° langsam unter Dunkelfärbung zersetzte und im Hochvakuum bei $180-210^\circ$ unter starken Verlusten sublimieren liess. Sie war luft- und hydrolysebeständig, schlecht löslich in Tetrahydrofuran, Benzol und Aceton, sehr schlecht löslich in Schwefelkohlenstoff. In Dimethylsulfoxid trat langsame Zersetzung ein. In Methanol und Wasser war die Verbindung gänzlich unlöslich.

Ihre Analyse ergab eine ungefähre Bruttozusammensetzung von ebenfalls $CrC_{12}H_{12}O_2$, analog dem vorher beschriebenen Carbonyl-Komplex. Das Löslichkeitsverhalten und die hohe Sublimationstemperatur der Substanz deuteten auf eine mehrkernige Struktur hin.

Eine ähnliche Erscheinung des gemeinsamen Auftretens eines mono- und dimeren Komplexes wurde kürzlich bei einer Rhodium-Verbindung beobachtet, wo neben einfachen $C_5H_5Rh(CO)_2$ (35) auch die dimere Substanz isoliert werden konnte (36). Wie dort musste auch hier bei einer zwei- oder mehrkernigen Struktur neben endständigen CO-Gruppen Brücken-CO im IR-Spektrum gefunden werden.

Das IR-Spektrum ist im NaCl-Bereich tatsächlich dem des monomeren Komplexes sehr ähnlich. Im CsBr-Spektrum treten mehrere zusätzliche Banden auf, die teilweise Deformationsschwingungen von Brücken-CO und endständigen CO-Gruppen zugewiesen werden konnten. Eine Bande bei 414/cm liesse sich, entsprechend dem monomeren Komplex, der Valenz-Schwingung des C_5H_5 -Ringes zuordnen, die Absorptionen bei 345 und 359/cm ebenso der Valenz- bzw. Kipp-Schwingung eines C_5H_7 -Liganden. Jedoch ist auf Grund des Spektrums nicht sicher auszuschliessen, dass die deutlichen CH_2 -Schwingungen nicht auch durch C_5H_6 -Ringe verursacht sein könnten. Auch gibt die Intensitätsverteilung der Banden keinen Aufschluss über das zahlenmässige Verhältnis der verschiedenen möglichen Liganden. Für eine Verbindung " $[C_5H_5CrC_5H_7(CO)_2]_2$ " spräche der aufgefundene Diamagnetismus von

$$\chi_{Mol}^{T \rightarrow \infty} = -(288 \pm 144) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol} (22),$$

der bei dieser Ligandenfolge erwartet werden müsste. Ebenso stimmt die Analyse mit dieser Formel bis auf den H-Wert gut überein. Zum eindeutigen Nachweis wäre eine kernmagnetische Resonanzmessung geeignet, die auch anhand der Protonensignale Auskunft über die zahlenmässige Ligandenverteilung geben könnte. Diese Untersuchung ist jedoch wegen der ungünstigen Lösungseigenschaften der Substanz nicht möglich.

b. Verlauf der Druckreaktion in Abhängigkeit von Temperatur, Druck Reaktionsdauer und Molverhältnis der Reaktionspartner

Zur Erreichung der angegebenen Ausbeutesteigerung der Autoklavenreaktion von $Cr(C_5H_5)_2$ mit CO und H_2 durch Auffindung optimaler Bedingungen wurden zahlreiche variierende Druckversuche ausgeführt. Die Ergebnisse gestatteten weitere Einblicke in den Verlauf der Druckreaktion, woraus sich ein kompliziertes Bild ihrer Abhängigkeit von den Reaktionsparametern ergab.

Bei höheren Gesamtdrucken als 200 at, bei Temperaturen über 65-68° und bei einer Reaktionsdauer über etwa 20 Stdn. verflüssigte sich die Reaktionsmischung vollständig, auch wenn nur eine der genannten Variablen die hier angegebene Grenze erreichte. Dabei trat die Ausbeute an $C_5H_5CrC_5H_7(CO)_2$ gänzlich zurück. Neben dem Hauptprodukt $C_5H_5Cr(CO)_3H$ entstand in steigendem Masse $Cr(CO)_6$. Die Verflüssigung dürfte auf die zunehmend stärker abspaltenden Ringe und Folgereaktionen zurückzuführen sein. Neben Cyclopentadien erhält man esterartig riechende Produkte.

Bei der Verminderung des H_2 -Partialdruckes auf 25-30 at unter gleichzeitiger Senkung der Reaktionstemperatur auf etwa 50° ist bei ungefähr 20stündiger Reaktionszeit die Bildung einer grünen, bei 50-80° in äusserst geringer Menge aus dem trockenen Reaktionsprodukt im Hochvakuum sublimierenden Substanz neben

dem Hauptprodukt $C_5H_5Cr(CO)_3H$ zu bemerken. Sie ist wie die "en-yl"-Verbindung in NaOH unlöslich und kann auf diese Weise abgetrennt werden. Sie zersetzt sich unter N_2 ohne vorheriges Schmelzen ab 50° unter Dunkelfärbung und erweist sich damit als mit keinem bekannten Chrom-Komplex identisch. Im IR-Spektrum zeigt sich das Vorliegen von symmetrischen Fünfringen und CO-Gruppen. Weitere Messungen konnten wegen der äusserst geringen Ausbeute nicht gemacht werden. Möglich erscheint das Vorliegen eines edelgaskonfigurierten, bisher unbekannten Di-cyclopentadienyl-chrom-monocarbonyls, $(C_5H_5)_2CrCO$. Die "en-yl"-Verbindung entsteht bei diesen Bedingungen nicht.

Die angegebenen optimalen Reaktionsbedingungen für deren Darstellung waren $65-68^\circ$ Reaktionstemperatur, 50 at H_2 - und 150 at CO-Druck bei 14-15 Std. Umsetzungsdauer. Bei kürzeren Zeiten beobachtet man noch das Auftreten von unverändertem $Cr(C_5H_5)_2$, während bei längerer Versuchsdauer wieder ausschliesslich $C_5H_5Cr(CO)_3H$ entsteht. Unter optimalen Bedingungen bemerkt man beim Auflösen des Reaktionsgemisches in wässriger NaOH eine starke Gasentwicklung. Die gaschromatographische Untersuchung (37) zeigte, dass es sich vorwiegend um CO handelte. Die Gasentwicklung ist nur bei Ansätzen zu beobachten, die in ihren Reaktionsbedingungen nicht wesentlich von den optimalen Daten abweichen. Da keine der bekannten Chrom-Carbonyl-Verbindungen mit NaOH eine CO-Entwicklung gibt, deutet auch diese Erscheinung auf das Vorhandensein eines labilen Carbonyl-Komplexes im Reaktionsgemisch hin. Mit Wasser und Säuren ist keine Gasentwicklung zu bemerken.

Löst man die unter den optimalen Bedingungen entstehende trockene Reaktionsmischung nicht in NaOH, sondern versucht die direkte Isolierung der bisher darin aufgefundenen Substanzen, vor allem $C_5H_5Cr(CO)_3H$ und $C_5H_5CrC_5H_7(CO)_2$ durch Sublimation im Hochvakuum, so führt dieses Vorgehen nicht zum Erfolg. Vielmehr beobachtet man zuerst ab etwa 60° im Hochvakuum flüchtiges $Cr(C_5H_5)_2$, das bei wässriger Aufarbeitung der gleichen Reaktionsmischung überhaupt nicht nachgewiesen werden kann, bei nur wenig höherer Temperatur folgt dann $C_5H_5CrC_5H_7(CO)_2$, beide in sehr geringer Ausbeute und nicht voneinander zu trennen, während ab etwa 150° in grösserer Menge schwarzbraunes $(C_5H_5)_3Cr_2(CO)_3$, nachgewiesen durch den exakten Schmelzpunkt bei $190-193^\circ$, sublimiert. Erst bei Temperaturen oberhalb 200° findet man dann noch geringe Spuren der mehrkernigen gelben Verbindung, in der wir vorläufig ein " $[C_5H_5CrC_5H_7(CO)_2]_2$ " vermuten.

c. Deutung des Reaktionsablaufs

Aus diesen Befunden kann man sich etwa folgendes Geschehen ableiten:
In einer verhältnismässig schnellen Gleichgewichtsreaktion entsteht als erstes Produkt der Umsetzung von $Cr(C_5H_5)_2$ mit CO und H_2 $C_5H_5CrC_5H_7(CO)_2$.

In einer Nebenreaktion bildet sich gleichzeitig eine laugenempfindliche Carbonyl-Verbindung, die auch thermisch labil ist. Im gleichen Masse wie dann $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ im Verlaufe einer langsameren Reaktion zum bevorzugten $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$ umgesetzt wird, geht die Bildung der Erstprodukte wieder zurück. Bei langen Reaktionszeiten, hohen Drucken und Temperaturen über 70° ist dann die Abtrennung beider Ringe unter Entstehung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ möglich und begünstigt, wobei Verflüssigung des Reaktionsgemisches eintritt. Die Trennung der bei den gewählten optimalen Bedingungen erhaltenen Substanzgemische ist allein durch anfängliche Aufnahme in NaOH möglich. Lediglich die laugenempfindliche Verbindung zersetzt sich dabei, jedoch konnte sie auch durch direkte Sublimation nicht abgetrennt werden. Vielmehr tritt hierbei etwas $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ auf, das als Produkt ihrer thermischen Zersetzung angenommen werden kann, da bei alkalischer Aufarbeitung kein $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ beobachtet wird. Auch salzartiges $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Cr}_2(\text{CO})_3$ ist nur bei der Sublimation als Umlagerungsprodukt aufzufinden.

Die Vielfältigkeit der beschriebenen Autoklavenreaktion ist damit eingehend dargelegt worden. Wie oft bei Druckversuchen, sind der Reproduzierbarkeit enge Grenzen gesetzt, die hier noch besonders durch die Vielzahl der Umsetzungsprodukte nicht nur qualitativ sondern auch ausbeutemässig sehr erschwert war.

III. Umsetzungen von $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit Elementen der VI. Hauptgruppe

a. Allgemeines Oxydationsverhalten der Dicyclopentadienyle des V, Cr und Mn

Wegen der ausserordentlichen Oxydationsempfindlichkeit des Di-cyclopentadienylchroms ist bei Versuchen mit dieser Substanz stets unter besonderen Vorsichtsmassnahmen zu arbeiten. Die bei der zufälligen Oxydation in Lösung vorübergehend entstehenden blauen bis blaugrünen Verfärbungen wurden bisher herkömmlich als ein Zeichen für die völlige Zerstörung des Komplexes angesehen, da nach dem Abzug des Lösungsmittels und Sublimation im Hochvakuum bis 200° kein $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mehr zu isolieren war. Dessen Sublimationstemperatur liegt bei $60-100^\circ$.

Ebenso zeigen die Dicyclopentadienyle des Vanadins und Mangans grosse Sauerstoffempfindlichkeit. $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, das in den verschiedensten Medien mit violetter Farbe löslich ist, färbt sich darin bei Luftzutritt unter Abscheidung dunkler Niederschläge zuerst grünschwarz, dann langsam tiefbraun. Auch $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, mit hellbrauner Farbe in organischen Solvenzien löslich, verändert unter Lufteinwirkung sein Aussehen. Unter Niederschlagsbildung tritt Farbwechsel nach tiefrotbraun ein.

Nachdem nähere Untersuchungen an der Chrom-Verbindung die Existenz definierter Oxydationsprodukte sichergestellt hatten, wurden die Versuche auch auf Grund des eben beschriebenen ähnlichen Verhaltens gegenüber Sauerstoff auf die Dicyclopentadienyle der im Periodensystem benachbarten Elemente V und Mn ausgedehnt. Die Ergebnisse werden hier jedoch in der durch das Periodensystem bedingten Reihenfolge V, Cr, Mn wiedergegeben.

b. Oxydationsreaktionen an $V(C_5H_5)_2$

1. $[C_5H_5VO]_x$

Leitet man in eine benzolische Lösung von $V(C_5H_5)_2$, die tiefviolett gefärbt ist, langsam Sauerstoff aus einer Gasbürette ein, so bemerkt man zuerst eine allmähliche Verfärbung nach grün-schwarzbraun, wobei sich die Reaktionsmischung leicht erwärmt und einen unlöslichen Niederschlag abscheidet. Bei weiterer Sauerstoffzugabe wird die Lösung tiefrotbraun, der Niederschlag kräftig braun. Die quantitative Verfolgung dieser Oxydation zeigt nun, dass der Farbwechsel von grün-schwarzbraun nach rotbraun genau bei einem Molverhältnis $V(C_5H_5)_2 : O_2 \approx 1 : 0.5$ einsetzt. Insgesamt werden etwas mehr als 1 Mol Sauerstoff aufgenommen, ehe die immer langsamer werdende Reaktion völlig zum Stillstand kommt.

Nach diesen Beobachtungen wurde nun $V(C_5H_5)_2$ zur Isolierung der ersten beobachteten Stufe mit Sauerstoff im Molverhältnis $1 : 0.5$ in benzolischer Lösung oxydiert. Der ausgefallene, teilweise kristalline Niederschlag wurde abfiltriert und mit kaltem Benzol gewaschen. Aus ihm liess sich mit heissem Benzol eine in Lösung grünbraune, in festem Zustand schwarzbraune Substanz eluieren, die sich in der Kälte teilweise wieder ausschied. Zur Verbesserung der ohnehin schlechten Ausbeuten wurde die Lösung dann noch eingeeengt. Dabei machte man die Feststellung, dass die nun abfiltrierte Substanz wesentlich schlechter in Benzol löslich war, ja nach einiger Zeit sogar ohne merkliche Lösung mit heissem Benzol zur Reinigung gewaschen werden konnte. Sie wurde in feinen Kristallen erhalten, die etwas luftempfindlich sind. Eine Totalanalyse wies einwandfrei die Bruttoformel $[C_5H_5VO]_x$ nach. Zur Erklärung muss man annehmen, dass eine allmähliche Alterung, wenn nicht sogar eine Polymerisation eintritt. So sprechen auch alle Eigenschaften für einen hochmolekularen Aufbau. Die Verbindung ist im Hochvakuum nicht sublimierbar, um 300° tritt vielmehr Zersetzung ein, die auch im Schmelzpunktröhrchen ab etwa 280° zu beobachten ist. Sie ist sehr schlecht löslich in heissem Benzol, Aceton, zersetzlich in Wasser und Methanol, unlöslich in allen unpolaren Lösungsmitteln, aber auch in Tetrahydrofuran und Essigester.

Eine Molgewichtsbestimmung nach den üblichen Methoden versagte bei diesen Substanzeigenschaften. Zur Ermöglichung einer späteren röntgenographischen Elementarzellen-Bestimmung, aus der das Molgewicht berechnet werden könnte,

wurde wenigstens die Dichte festgestellt. Sie beträgt 1.751 g/cm^3 . Eine weitere Sicherung der Analysenbefunde konnte durch die IR-Untersuchung erfolgen. So lassen sich die symmetrischen Fünfringe durch Absorptionen bei 3106, 1433, 1125, 1013 und 783/cm festlegen. Durch Vergleiche mit Daten über V-O-Schwingungen rein anorganischer Verbindungen (38) sind bei 816 und 559/cm auftretende Banden wohl einer V-O-V-Gruppierung zuzuordnen, während auf die gleiche Weise eine V=O-Doppelbindung im Molekül ziemlich sicher ausgeschlossen werden kann. Die V-Ring-Valenzschwingung liegt bei 377/cm. Demnach ist eine kettenförmige, hochmolekulare Struktur, in der Vanadin-Atome über Sauerstoff-Brücken verknüpft sind, durchaus wahrscheinlich. Eine Ringstruktur müsste äusserst vielgliedrig sein, um die schlechte Löslichkeit verstehen zu lassen. Die scharfen Linien eines Debye-Scherrer-Diagramms (39) zeigen jedoch in jedem Falle eindeutig, dass ein definierter Molekelbau vorliegt.

Die magnetische Untersuchung ergab einen leichten Paramagnetismus, der bei Annahme einer monomolekularen Struktur etwa einem unpaaren Elektron entspricht (22).

2. Ein höherer Vanadin-Oxid-Komplex

Oxydiert man die Mutterlauge der zuvor beschriebenen Umsetzung weiter oder einen neuen Ansatz mit mehr Sauerstoff, als einem Molverhältnis von $V(C_5H_5)_2 : O_2 = 1 : 0.5$ zukommt, tritt sofortige Braunfärbung auf. Ein leuchtend brauner Niederschlag scheidet sich ab, bis die Reaktion schliesslich immer langsamer wird und bei einem Molverhältnis etwas über $1 : 1$ ganz zum Stillstand gelangt. Der tiefbraune Niederschlag wurde abfiltriert und mit Benzol und n-Pentan gewaschen. Er war in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich, so in Benzol, Aceton, Tetrahydrofuran, Schwefelkohlenstoff, Methylenchlorid und unpolaren Medien, auch bei deren Siedetemperatur. In Wasser und Methanol erfolgte langsame Solvolyse. In siedendem Dimethylformamid und Dimethylsulfamid trat geringe Lösung mit olivgrün-brauner Farbe ein, die wohl mit teilweiser Zersetzung verbunden war. Die analytische Zusammensetzung des amorphen Pulvers, das keinen Schmelzpunkt zeigt, liegt bei einer Bruttoformel von $(C_5H_6)_3V_2O_5$. Auch hier versagten alle gängigen Molgewichtsmethoden. Die röntgenographische Untersuchung ist wegen des amorphen Charakters der Substanz unmöglich. IR-Untersuchungen wiesen darauf hin, dass symmetrisierte Fünfringe wohl nicht vorliegen, jedoch sind C_5H_6 -Liganden möglich, freie Doppelbindungen treten nicht auf. Daneben ist sicher, dass Banden bei 949 und 835/cm einer V=O-Doppelbindung, bei 808 und 578/cm einer V-O-V-Gruppierung zuzuordnen sind. Letztere treten sehr verstärkt auf, so dass man neben mehreren Sauerstoff-Brücken mit sehr viel weniger endständigen Sauerstoff-Atomen in einem wohl polymeren Molekül rechnen kann. Exakt zu begründende Struktur-Vorschläge lassen sich jedoch auf Grund des vorhandenen Materials noch nicht machen.

c. Umsetzungen von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit O_2 , S, Se und Te

1. Oxydation von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit O_2

Wie einleitend vermerkt, beobachtet man bei Luftzutritt zu $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -Lösungen das Auftreten einer blauen Zwischenstufe, ehe der Komplex zu dunkelgefärbten Endprodukten der Oxydation zersetzt wird. Lösungen in diesem intermediären Zustand liefern nach dem Abzug des Solvens bei Sublimationstemperaturen weit über dem normalen Beginn der Flüchtigkeit des $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ bis 200° kein Di-cyclopentadienyl-chrom mehr. Geht man jedoch über diese Temperatur hinaus und sublimiert bei $240\text{--}300^\circ$ in einem guten Hochvakuum von mindestens 10^{-3} Torr, so erhält man in Abhängigkeit von der zugetretenen Luftmenge wechselnde Ausbeuten an einer blauen, kristallinen Substanz. Sie enthielt nach quantitativen Analysen neben Cr, C und H beträchtliche Mengen Sauerstoff, zeigte ein sehr linienarmes, auf eine hochsymmetrische Struktur deutendes Infrarot-Spektrum und war nur unter starken Verlusten sublimierbar. Zur Reinigung erwies sich die Resublimation als ungeeignet.

Eine quantitative Verfolgung der Oxydation des $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit Sauerstoff in benzolischer Lösung bei Siedetemperatur ergab bei Umsetzung äquivalenter Mengen $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und O_2 eine maximale Ausbeute an blauer Substanz als Rohprodukt von 48-50% der Theorie. Bei der Verwendung einer geringeren Sauerstoffdosis erhielt man einen Teil des eingesetzten $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ zurück. Wurde mehr Sauerstoff eingeleitet, trat in gleichem Masse die Sublimationsausbeute an blauer Substanz nach der Aufarbeitung zurück, während sich bei weiterem Sauerstoffzusatz bis zu einem Molverhältnis von 1:1 der bisher dunkelblaue Niederschlag nach graubraun, die schmutzig blaue Lösung nach bräunlichen Farbtönen veränderte. Über dieses Molverhältnis hinaus trat keine Sauerstoff-Aufnahme mehr ein.

Die Untersuchung des bei Anwendung eines Molverhältnisses von 1:0.5 anfallenden, sublimierbaren Produkts zeigte, dass noch keine einheitliche Substanz vorlag. Dies wurde zuerst auf die sehr hohe Sublimationstemperatur und eine dadurch bedingte teilweise Zersetzung zurückgeführt. Jedoch brachte auch die Herabsetzung der Temperatur um ungefähr 50° durch die Verbesserung des Hochvakuaums mittels einer im experimentellen Teil beschriebenen Anordnung keinen Erfolg. So konnten vorerst nur ungefähre Schlüsse auf die Zusammensetzung der blauen Substanz gezogen werden, die einem Verhältnis von $\text{Cr}:\text{C}_5\text{H}_5:\text{O}$ wie 1:1:1 nahe kamen. Ein besserer Erfolg zeigte sich erst, als im Benzol ein ausgezeichnetes Lösungsmittel gefunden wurde, so dass damit dann die Möglichkeit der Umkristallisation gegeben war.

Um von unlöslichen Verunreinigungen, insbesondere Produkten einer weitergehenden Oxydation abzutrennen, wurde die Substanz mit warmem absolutem, N_2 -ge-

sättigtem Benzol auf einer Fritte in Lösung gebracht und diese in ein Schlenkrohr abgezogen. Die Lösung wurde eingeeengt, die dabei auskristallisierenden Anteile durch Erwärmen erneut gelöst und dann der langsamen Kristallisation bei Temperaturen von 8-10° überlassen. Die nadelförmigen, blau-violett schimmernden Kristalle konnten nach Abzug der Mutterlauge und der mehrfachen Wiederholung dieser Arbeitsschritte in guter Reinheit erhalten werden.

Die Umsetzung mit O_2 liess sich auch in anderen Medien, wie in Cyclohexan und Cycloheptatrien vornehmen, jedoch blieben die Ausbeuten in Benzol weitaus am besten, die Aufarbeitung war am einfachsten und das Rohprodukt erwies sich reiner als in den anderen Solvenzien. Soweit es sich um chemisch indifferente Lösungsmittel handelt, dürfte die Reaktion wohl weitgehend unabhängig vom Medium sein. Dagegen hängt die Ausbeute eng mit der Einleitungsgeschwindigkeit des O_2 zusammen, die möglichst gering sein soll. Man arbeitet zweckmässig unter Rühren bei Siedetemperatur des Benzols und leitet aus einer Gasbürette den über konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Sauerstoff mit einer Geschwindigkeit von 1-2 Blasen pro Sekunde ein. Langsamer geht die Sauerstoff-Aufnahme durch Schütteln bei Raumtemperatur unter O_2 -Druck vor sich.

Versuche, die Sublimation zu vermeiden und das gleiche Produkt direkt durch Filtration der Reaktionslösung oder durch Extraktion zu isolieren, schlugen fehl. Augenscheinlich bilden die thermischen Vorgänge während der bei verhältnismässig hoher Temperatur verlaufenden Sublimation eine wesentliche Voraussetzung für die Verbindungsbildung.

α. Eigenschaften der Reaktionsprodukte

Die in glänzenden, blau-violetten Nadeln kristallisierende Substanz ist in allen gebräuchlichen organischen Solvenzien wie Cyclohexan, Diäthyläther, n-Hexan, Cycloheptatrien, N-Dimethyl-formamid, Petroläther löslich, besonders gut in Benzol. Sie ist in Lösung sehr luftempfindlich. Bei Luftzutritt entstehen in organischen Medien unlösliche, schmutzig-violette bis graubraune Niederschläge, die teilweise grünlich fluoreszieren. Die organische Phase entfärbt sich dabei völlig. Die abgeschiedenen Produkte sind unlöslich in allen Solvenzien, selbst stark polare organische Lösungsmittel versagen. Sie sind nicht sublimierbar und haben keine so einheitliche Zusammensetzung, wie der ähnlich entstandene höhere Vanadin-Oxid-Komplex.

In Wasser tritt sofortige Zersetzung der blauvioletten Verbindung unter Bildung einer kurzzeitig beständigen tiefvioletten Lösung ein. Aus dieser kann mit $Hg(CN)_2$, nicht dagegen mit dem Di-benzol-chrom(I)-Kation, eine weissliche Fällung erhalten werden. Diese enthält nach sorgfältigem Waschen mit N_2 -gesättigtem Wasser kein Chrom, wohl aber Quecksilber und aromatische Bestandteile. Aus heissem Tetrahydrofuran, in dem die Verbindung sehr schlecht mit gelblicher

Farbe löslich ist, kann man sie in der Kälte gereinigt wieder auskristallisieren lassen. Der Analyse nach liegt eine Substanz des neuartigen Verbindungstyps $C_5H_5HgOHgC_5H_5$ vor. Ihre Bildung scheint nach einem sehr komplizierten, undurchsichtigen Mechanismus zu erfolgen. - Lässt man die wässrige, violette Lösung längere Zeit an Luft stehen, scheidet sich unter Entfärbung $Cr(OH)_3$ ab.

Gegenüber Wasserstoff erwies sich die blauviolette Verbindung als ausserordentlich stabil. So setzte sie sich mit H_2 im Autoklaven weder in festem Zustand, noch in benzolischer Lösung bei Temperaturen bis 200° und 140 at H_2 -Druck um. Es gelang daher nicht, auf diese Weise durch eine hydrierende Spaltung des Komplexes eine Konstitutionsaufklärung zu erzielen. Durch $LiAlH_4$ wird der Molekelverband sofort in nicht definierter Weise hydrierend völlig abgebaut.

Selbst in absolutem, N_2 -gesättigtem Äthanol tritt bei anfänglich blauvioletter Lösung nach einigen Stunden hydrolytische Spaltung ein. Lichtabsorptionsmessungen in absolutem Alkohol waren jedoch bei rascher Arbeitsweise noch möglich und zeigten im UV-Gebiet ein Maximum bei $261\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 2.4 \cdot 10^4$) und im sichtbaren eines bei $551\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 2.58 \cdot 10^3$) (40).

Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab bei zwei unabhängigen Messungen die Werte 532 und 537. Dies entspricht einem tetrameren Molekül der Zusammensetzung $[C_5H_5CrO]_4$ (berechnet 532.44). Das sublimierte Rohprodukt zeigte dagegen noch Molekulargewichte um 950.

Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt, zersetzt sich vielmehr ab 250° unter Schwarzfärbung. Dies wurde im durchfallenden Licht eines Schmelzpunktmikroskops (Vergrößerung 1:10) beobachtet.

In benzolischer Lösung wurde bei 25° das Dipolmoment Null gefunden (24).

Die magnetische Untersuchung von $[C_5H_5CrO]_4$ ergab die seltene Erscheinung des Antiferromagnetismus (22, 25). Das Kristallgitter ist in solchen Fällen aus zwei einfachen, etwas gegeneinander verschobenen Gittern aufgebaut, in deren jedem alle Spinnomente parallel ausgerichtet sind, so dass zwei entgegengesetzt ferromagnetische Gitter vorliegen, deren Wirkung sich jedoch vollkommen kompensiert. Es handelt sich um eine Übergangsform zwischen Para- und Ferromagnetismus, die man besonders bei Metalloxiden, wie MnO und $\alpha\text{-Fe}_2O_3$, findet. Da die sogenannte Néel-Temperatur, oberhalb der der Paramagnetismus erst wieder die normale Temperaturabhängigkeit - nämlich fallend mit steigender Temperatur - zeigt, bei $[C_5H_5CrO]_4$ sehr hoch liegt - vermutlich ungefähr bei 150° , so dass bei der Messung bereits Zersetzung eintritt - sind genaue Aussagen über den Wert des Paramagnetismus und die Zahl der ungepaarten Elektronen vorerst nicht möglich. Wahrscheinlich liegt ein unpaares Elektron vor.

β . Molekelgestalt und Bindung

Anhand dieser Befunde bieten sich verschiedene Strukturvorstellungen an, die sich durch die Form ihres geometrischen Grundkörpers, die Ringgrösse und durch die Art der Bindungen zwischen Metall und Sauerstoff zum Teil beträchtlich voneinander unterscheiden (Abb. 3). Das erste Modell besteht aus einem Grundgerüst von vier tetraedisch, das zweite (II) aus vier eben angeordneten Chromatomen. An diese ist jeweils ein Cyclopentadienyl-Ring über 6π -Elektronen sowie ein Sauerstoff doppelt gebunden. Als drittes Modell (III) wäre ein Würfel denkbar, in dem sich zum Beispiel die vier Chromatome an den Enden der senkrecht aufeinanderstehenden Diagonalen zweier gegenüberliegender Würfelflächen befinden können und die vier Sauerstoff-Atome auf die übrigen Würfecken verteilt sind. Der Sauerstoff läge hier wohl dreibindig vor. Jedes Chromatom würde drei benachbarte Sauerstoff-Atome besitzen und mit ihnen in Wechselwirkung stehen. Alternative Besetzungen am Würfel hätten O-O- und Cr-Cr-Bindungen zur Folge.

Als Variation dieses Strukturvorschlages ist auch ein tetragonales Prisma möglich. Dieses Modell unterscheidet sich von III nur durch das Vorliegen von zwei verschiedenen Cr-O- und Cr-Cr-Abständen. Überall läge ebenfalls je 1 π -gebundener Fünfring pro Chromatom vor.

Der Strukturvorschlag IV bietet einen Achtring, in dem vier Chromatome durch Sauerstoff-Brücken miteinander verbunden sind. Auch hier greifen die symmetrierten Fünfringe mit je 6 π -Elektronen in die Orbitale eines jeden Chromatoms ein. Es müssen dann Metall-Sauerstoff-Einfachbindungen vorliegen. Ähnliche Achtringstrukturen sind kürzlich für $[(CH_3)_2SiO]_4$ (41) und $[(CH_3)_2GaOH]_4$ (42) röntgenographisch bewiesen worden.

Um zwischen diesen vier Möglichkeiten zu unterscheiden, wurde das IR-Spektrum der Verbindung im Bereich von 5000-250/cm aufgenommen. Die Messungen wurden mit einem IR-Spektrographen Perkin-Elmer, Modell 21, mit NaCl- und CsBr-Prisma durchgeführt. Die Proben wurden unter Luftausschluss in Nujol, einem Gemisch langkettiger Kohlenwasserstoffe, bzw. Hostafon, einem Gemisch perfluorierter Kohlenwasserstoffe, aufgeschlämmt und in abgedichteten Küvetten mit entsprechenden Fenstern vermessen.

Da Cr-O-Einfach- und Doppelbindungen zur Diskussion standen, wurden als Vergleichssubstanzen $K_2[CrO_4]$ und $K_2[Cr_2O_7]$ (43) herangezogen.

Wie die Tabelle 1 zeigt, finden sich im IR-Spektrum des $[C_5H_5CrO]_4$ neben C_5H_5 -Banden keine entsprechenden Absorptionen im Bereich der Cr=O-Doppelbindung, so dass die vorgeschlagenen Strukturen I und II sofort ausscheiden.

Die an sich unwahrscheinliche Struktur III sollte Cr-O-Bindungen aufweisen, die schwächer als normale Cr-O-Einfachbindungen sein müssten. Daraus würde sich aber

Tab. 1 Infrarot-Banden des $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrO}]_4$, des $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ - und des $[\text{CrO}_4]^{2-}$ -Ions
in festem Zustand

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrO}]_4$	Schwingungsart	$\text{K}_2[\text{Cr}_2\text{O}_7]$	$\text{K}_2[\text{CrO}_4]$
340 w		331 w	
353 sh			343 m
365 m	Cr-Ring-Valenz asymm. (I)	367 sh	
	CrO ₃ -Deformation	372 s	
		377 sh	
467 sh			
526 sh			
551 s br	Cr—O—Cr-Valenz (symm.)	554 } s	
		563 }	
750 sh	Cr—O—Cr-Valenz (asymm.)	765 s	
793 s	CH-Deformation (I)	798 m—w	851 m
840 m			
	Cr=O (symm.)	885 m	886 s
898 w		891 w	
	Cr=O (symm.)	903 } w	907 sh
		908 }	912 m
925 w		935 m	
	Cr=O (asymm.)	949 ss	
		955	
1006 s	CH-Deformation (II)		
1056 w			ss sehr stark
1114 m	CC-Valenz (asymm. Ringdehnung)		m mittelstark
1252 sw			w schwach
1351 m			sw sehr schwach
1433 s	CC-Valenz		sh Schulter
1595 m			br breite Kontur
1686 w			
1784 sw			
2916 w }	CH-Valenz		
3049 m }			

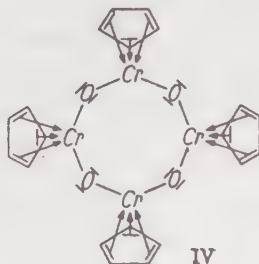
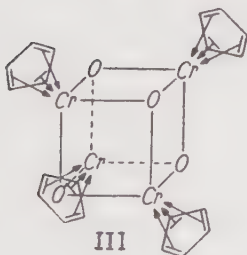
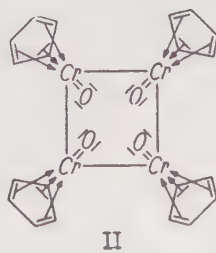
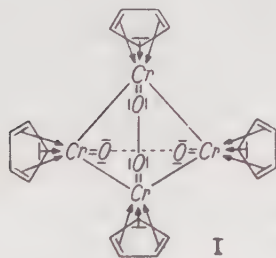


Abb. 3

eine Frequenzlage von 500-450/cm errechnen, wenn man eine Kraftkonstante von etwa $\frac{2}{3}$ derjenigen einer einfachen Cr-O-Bindung annimmt. Es findet sich bei $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrO}]_4$ jedoch dafür keine entsprechend intensive Bande. Die Struktur III scheidet damit ebenfalls aus, besonders da die Cr-O-Cr-Valenzschwingung bei 551/cm ganz ähnlich der im $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ - bei 554 bzw. 563/cm - liegt. Die unterschiedlichen Intensitäten dürften durch die geänderten geometrischen Verhältnisse verursacht werden. Für die 551/cm-Bande erscheint auch eine andere Erklärung nicht möglich.

Die Banden bei 467, 365 und 353/cm werden Cr-Ring-Schwingungen zugewiesen, wobei die zweite einer Valenz-Schwingung zuzuordnen sein dürfte. Bei $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ tritt die entsprechende Frequenz bei 408/cm auf (18), was eine beachtliche Schwächung der Bindung im $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrO}]_4$ bedeutet. Die Cyclopentadienyl-Reste lassen sich durch die Frequenzen 3049, 2916, 1433, 1006 und 793/cm eindeutig als symmetrische Fünfringe ansprechen (23). Somit verbleibt Struktur IV als einzig sinnvolle Deutung des Spektrums.

Für IV kann man einen ebenen oder einen gewellten Cr-O-Achtring annehmen. Eine grobe Näherungsrechnung unter Verwendung der früher für eine Cr-O-Einfachbindung gefundenen Kraftkonstanten $K = 3.41 \text{ m dyn}/\text{\AA}$ (44) ergibt einen Cr-O-Cr-Winkel am Sauerstoff von etwa $70-80^\circ$. Dieser Wert weicht jedoch so eindeutig von den für den ebenen Ring zu fordernden 135° ab, dass die Annahme eines gewellten Achtrings als gesichert betrachtet werden kann. Auch eine lineare Cr-O-Cr-Anordnung mit $2\alpha = 180^\circ$ ist damit im übrigen ebenfalls sofort auszuschliessen. Auf Grund des fehlenden Dipolmoments sollte eine Struktur mit abwechselnd nach oben und unten aus der von den vier Cr-Atomen gebildeten Ebene herausragenden O-Atomen vorliegen (45), (Abb. 4). Eine letzte Klärung ist durch die bereits begonnene röntgenographische Strukturuntersuchung zu erwarten.

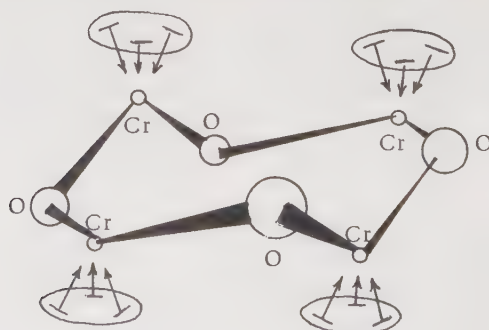


Abb. 4

2. Umsetzung von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit S

Da die vorstehend charakterisierte Struktur für den neuartigen Verbindungstyp $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrO}]_4$ auf komplexchemischem Gebiet immerhin eine Sonderheit darstellt, schien die Auffindung ähnlicher Verbindungen zur Bestätigung unserer Vorstellungen dienlich. Am naheliegendsten war es, das Verhalten von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ gegen die restlichen Chalkogene S, Se und Te zu untersuchen. Vor allem der Schwefel gestattet auf Grund seiner Eigenschaften noch ein zu den vorstehenden Versuchen weitgehend analoges Vorgehen.

α . Eigenschaften des Reaktionsproduktes und Strukturfragen

Tatsächlich bewirkt auch die Zugabe einer benzolischen Schwefellösung zu einer $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -Lösung im Molverhältnis 1:1 eine sofortige Reaktion unter Verfärbung nach dunkelbraun und Abscheidung eines Niederschlags. Nach Abzug des Lösungsmittels konnte bei 300° im Hochvakuum eine braunschwarze Substanz sublimiert werden, die in $\sim 52\%$ Ausbeute kristallin anfiel. Nach der Reinigung, die sowohl durch Resublimation, wie auch durch Extraktion der schwerlöslichen Substanz mit Benzol erfolgreich durchgeführt wurde, ergab sich die zur Sauerstoff-Verbindung analoge Bruttozusammensetzung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrS}]_4$. Jedoch war es hier unmöglich, die Molekülgrösse festzustellen. Die Verbindung ist in Benzol auch in der Hitze nur sehr schlecht mit grünbrauner Farbe löslich, ebenfalls ausserordentlich schlecht in polaren Medien wie Tetrahydrofuran, Aceton, Schwefelkohlenstoff und völlig unlöslich in unpolaren Solvenzien, sowie in Wasser und Salzsäure. Daraus kann man schliessen, dass die Schwefel-Verbindung wesentlich höher molekular als der tetramere Sauerstoff-Komplex ist und der Schwefel wohl eher als Brückenglied in einer kettenförmigen Molekel vorliegt. Immerhin lässt sich aber röntgenographisch durch die scharfen Linien eines Debye-Scherrer-Diagramms (39) ein kristalliner Aufbau beweisen, so dass man von einer vollständigen Röntgen-Strukturanalyse eine Klärung erwarten könnte. Mit zu diesem Zwecke wurde die Dichte nach der Schwebemethode zu 1.919 g/cm^3 bestimmt.

Im IR-Spektrum zeigt sich im Hinblick auf die Banden der Cyclopentadienyl-Ringe in Lage und Intensitätsverteilung weitgehende Übereinstimmung mit $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrO}]_4$. Sie finden sich hier bei 3058, 2890, 1429, 1116, 1005 und $799/\text{cm}$. Der Cr-S-Cr-Gruppierung sollten entsprechend die Absorptionen bei 776 und $333/\text{cm}$ zuzuordnen sein, die jedoch unter dem Einfluss der nicht identischen Struktur stärker verschoben sind. Die Cr-Ring-Valenzschwingung tritt bei $407/\text{cm}$, die Cr-Ring-Kippschwingung bei $465/\text{cm}$ auf.

Das polymere Cyclopentadienyl-chrom-sulfid ist wenig luftempfindlich. Auch die Lösungen in Benzol sind recht stabil. In einer Bunsenflamme verbrennt die Substanz leicht mit gummiartigem Geruch. Unter dem Schmelzpunktmikroskop ist die beginnende Zersetzung bei $260\text{--}270^\circ$ zu beobachten.

Die offensichtliche Ähnlichkeit in der Summenformel von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrS}]_y$, wie auch von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{VO}]_x$, mit $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrO}]_4$ legte den Gedanken nahe, die strukturelle Verwandtschaft röntgenographisch zu überprüfen, um vielleicht auf diese Weise einen gleichartigen Aufbau bestätigen oder verneinen zu können. Im Debyeogramm - benutzt wurde die Cr-K α -Strahlung - zeigten sich scharfe Linien bei allen drei Substanzen. Versuche, die Spektren kubisch, tetragonal oder hexagonal zu induzieren, waren jedoch erfolglos, so dass wahrscheinlich gemacht ist, dass alle drei Substanzen nicht in diesen einfachen Raumgittern kristallisieren. Auch sind die Debyeogramme untereinander nicht ähnlich. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrO}]_4$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrS}]_y$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{VO}]_x$ können somit nicht den gleichen Molekulaufbau haben (39).

3. Umsetzung von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit Se

Nach den Erfahrungen bei der Reaktion von Di-cyclopentadienyl-chrom mit Schwefel war auch beim Selen kein klareres Ergebnis zu erwarten, da sowohl der stärker metallische Charakter dieses Homologen wie auch seine Unlöslichkeit in den üblichen organischen Medien grundsätzlich veränderte Verhältnisse brachte. Die Umsetzungsversuche wurden im Bombenrohr bei Temperaturen von 340° durchgeführt, da sich gezeigt hatte, dass $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ bei Luftausschluss bis zu 400° in der Schmelze stabil ist. Auch wurde mit einem geringen Unterschuss an Selen gearbeitet, um an dem später bei der Aufarbeitung absublimierenden überschüssigen $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ sehen zu können, ob dieses generell die Reaktionsbedingungen übersteht, und um ferner eine Störung durch überschüssiges, schwer zu entfernendes Selen zu vermeiden. Nach 15stündiger Reaktionsdauer konnte man bei mehreren Ansätzen mit einer Ausbeute von bestenfalls 0.9% bei Temperaturen von über 270° im Hochvakuum eine schwarzbraune Substanz isolieren, die ein mit $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrO}]_4$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrS}]_y$ völlig übereinstimmendes IR-Spektrum besitzt. Deutlich wird das für die Frequenzen des symmetrischen Fünfrings an den Banden bei 3058, 2882, 1427, 1116, 1003 und 800/cm. Die Analyse entspricht nur annähernd einer Bruttozusammensetzung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrSe}]_z$. Eine Reinigung durch Resublimation war wegen Zersetzung, durch Umkristallisieren wegen völliger Unlöslichkeit in allen üblichen organischen Medien unmöglich. So musste auch hier die Frage nach dem Aufbau der mit Sicherheit polymeren Verbindung vorerst offen bleiben.

4. Versuch einer Umsetzung von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit Te

War schon die Umsetzung von homologem Selen mit $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ nur mit äusserst schlechtem Ergebnis durchzuführen gewesen, so zeigten sich die dort erwähnten Schwierigkeiten noch in wesentlich stärkerem Masse bei den Versuchen mit Tellur. Die Schmelze von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und einem Unterschuss Tellur veränderte sich zwar nach 10stündiger Reaktionszeit bei 340° zu einem schwarzen, harten Gemisch, aus dem sich jedoch ausser etwas $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ bei Temperaturen über 300° nur geringste Spuren einer schwarzen Substanz im Hochvakuum isolieren liessen, deren Trennung von mitsublimierendem Tellur kaum möglich schien. Die Ausbeute von etwa 4-5 mg reichte gerade für eine IR-Untersuchung, die das Vorliegen von Fünfringen wahrscheinlich machte. Die geringe Intensität des Spektrums erlaubte aber keine weitergehende Aussage. Da auch hier völlige Unlöslichkeit in organischen Medien eine charakteristische Eigenschaft des Reaktionsproduktes ist, also eine Reinigung durch Umkristallisieren nicht erfolgen kann, und auch durch Resublimation keine Trennung von mitgehendem Tellur möglich ist, wurde die weitere Untersuchung der Umsetzung eingestellt.

d. Oxydationsversuche an $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$

Di-cyclopentadienyl-mangan gleicht in seiner Luftempfindlichkeit den Dicyclopentadienyl-Verbindungen des V und Cr. Seine Umsetzung mit Sauerstoff im Molverhältnis 1:0,5, die wegen der besseren Löslichkeit in einem Benzol-Tetrahydrofuran-Gemisch (1:1) erfolgte, ergab ebenfalls eine starke Farbvertiefung der anfänglich hellbraunen Lösung nach tiefrotbraun. Auch schied sich ein dunkler Niederschlag ab, der nach Auswaschen und Trocknen pyrophor war. Die rotbraune Lösung hinterliess nach dem Abzug des Lösungsmittels einen schmierigen Rückstand, der auch bei erneuter Aufnahme in Benzol nicht zur Kristallisation zu bringen war. Reinigungsversuche auf einer Al_2O_3 -Säule führten zur Zersetzung, die Behandlung auf einer Cellulose-Säule ergab eine rotbraune Lösung, die jedoch nach der qualitativen Analyse, wie auch schon die Ausgangslösung, kein Mangan mehr enthielt. Es zeigte sich somit, dass bei der Oxydation von $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ wohl beide Ringe abgehoben werden und zumindest teilweise pyrophores Metall entsteht, während die Ringe mit Sauerstoff zu tiefgefärbten Verbindungen kombinieren. Die hohen C- und H-Werte der nach Abzug des Lösungsmittels hinterbleibenden Rückstände der Chromatographie-Versuche bestätigen zusammen mit ihrer Metallfreiheit diese Vermutung. Dieses andersartige Verhalten des $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, das unter diesen Bedingungen nicht zu definierten Cyclopentadienyl-mangan-oxiden führt, dürfte mit in dem gegenüber $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ abgewandelten Bindungscharakter der Cyclopentadienylringe im $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ begründet liegen.

IV. Umsetzungen von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit Halogenierungsmitteln

a. Versuche mit freien Halogenen Cl_2 , Br_2 und J_2

Erstmals wurde eine Cyclopentadienyl-Chrom-Halogen-Verbindung 1956 beschrieben (5). Der Chromanalyse nach lag ein Di-cyclopentadienyl-chrom(III)-jodid, $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{J}$, vor, das aus der Umsetzung von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit Jod im Unterschuss in beiderseits ätherischer Lösung als grünes, pyrophores Pulver mit schlechter Löslichkeit in protoneninaktiven, polaren Solvenzien erhalten worden war. Daran anknüpfend wurden nun von uns im Laufe dieser Arbeit Versuche unternommen, analoge Verbindungen mit den Elementen Brom und Chlor darzustellen, wodurch ein Vergleich des Bindungscharakters der vermutlich in steigendem Masse salzartiger werdenden Verbindungstypen hätte verwirklicht werden können. Freilich musste man hier mit der gesteigerten Aggressivität dieser Halogene rechnen, so dass eine wenigstens teilweise Zersetzung von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ zu befürchten war. Erste Reaktionsansätze ergaben bei der Umsetzung von Di-cyclopentadienyl-chrom mit Brom-Lösungen, vorwiegend in sauerstofffreien Medien wie Benzol und Cyclohexan, ebenso wie beim Einleiten von N_2 -verdünntem Chlor (10:1) ähnlich den Versuchen mit Jod wieder grüne pulvrige, äusserst pyrophore Produkte. Jedoch waren diese in ihrer analytischen Zusammensetzung so schwankend, dass vorerst kein klares Bild über ihren Aufbau zu ermitteln war. Mehrkernige Komplexe, etwa der Bruttoformel $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Cr}_2\text{X}_2$ (X = Halogen) schienen darnach durchaus wahrscheinlich. Angesichts dieser Ergebnisse war daher eine kritische Überprüfung des eingangs erwähnten $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{J}$ geboten, zumal hier die allein durchgeführte Chromanalyse einen zweikernigen Komplex, etwa der Formel $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Cr}_2\text{J}_2$ innerhalb der Fehlergrenze ebenso zuliess.

In enger Anlehnung an die frühere Vorschrift wurde das komplexe Jodid erneut dargestellt. Wir verwandten jedoch ein sauerstofffreies Solvens und änderten die Art des Auswaschens. Wir erhielten ein olivgrünes Pulver mit den erwähnten Eigenschaften. Nach unseren Beobachtungen dürften jedoch die früher beschriebenen grüngefärbten Lösungen des Jodids in protoneninaktiven, polaren Medien bereits durch teilweise irreversible Zersetzung entstanden sein. Der reine, von uns dargestellte Komplex, erwies sich als unlöslich. Nach mehrmaligem Waschen der gegen sauerstoffhaltige Lösungsmittel äusserst empfindlichen Substanz mit Benzol und n-Pentan erhielt man konstante Kohlenstoff-Wasserstoff-Analysen, die noch stark von den theoretischen Werten eines $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{J}$ abwichen. Ein " $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Cr}_2\text{J}_2$ " konnte vorerst nicht eindeutig ausgeschlossen werden.

Alle durch Einwirkung von freien Halogenen auf $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ dargestellten Verbindungen haben sehr ähnliche Eigenschaften. Sie sind in Tetrahydrofuran, Aceton, Diäthyläther und unpolaren Solvenzien ohne Zersetzung unlöslich. In polaren Medien

entstehen grüne bis blaugrüne Lösungen, die aber bereits nur mehr Zersetzungsprodukte enthalten, so dass man die Ausgangssubstanz nicht zurückgewinnen kann. Auch sind die Halogen-Komplexe nicht unzersetzt sublimierbar. Im Schmelzpunktsröhrchen beobachtet man Dunkelfärbung ab 150-170°. An Luft verbrennen sie unter Aufglühen. In Wasser entstehen durch Hydrolyse kurzzeitig beständige blaue Lösungen, die über eine gelbbraune Zwischenstufe langsam zu Cr(III)-Lösungen reagieren. Dies ist eine in der Folge ganz allgemein beobachtete Erscheinung bei den Cyclopentadienyl-Chrom-Halogen-Komplexen. Auf ihre Deutung wird später eingegangen werden.

Die IR-Spektren der Verbindungen mit den drei Halogenen sind praktisch völlig identisch und zeigen einwandfrei symmetrisierte Fünfringe an. Ihre Reinstdarstellung erwies sich jedoch bisher wegen der extremen Empfindlichkeit in polaren Agenzien und der völligen Unlöslichkeit als unmöglich.

b. Zur Reaktion mit CCl₄

Für die Aufklärung des Verhaltens von Cr(C₅H₅)₂ gegenüber Chlor, Brom und Jod schienen nach diesen Erfahrungen mildere Methoden der Halogenübertragung und der damit sicher verbundenen Oxydation des zentralen Chrom(II) zur Chrom(III)-Stufe nötig. Die Möglichkeit der Halogenierung durch Friedel-Crafts-Katalysatoren ist bereits früher bei den Substitutionsversuchen an Cr(C₅H₅)₂, C₅H₅Cr(CO)₃H und [C₅H₅Cr(CO)₃]₂ angeführt worden. Zugleich erwähnten wir jedoch auch die Schwierigkeiten bei den letztlich vergeblich gebliebenen Isolierungsversuchen an den entstandenen Produkten. Bei diesen Arbeiten war seinerzeit auch die Beobachtung gemacht worden, dass sich Di-cyclopentadienylchrom selbst mit halogensubstituierten Kohlenwasserstoffen wie Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, teilweise unter heftiger Erwärmung, spontan und vollständig zu blauen bis grünen Substanzen umsetzte. Diese Reaktionen schienen einer eingehenderen Untersuchung wert zu sein.

Bereits früher war über die Anwendbarkeit von CCl₄ als Halogenüberträger in der Reaktion von C₅H₅Mo(CO)₃H und C₅H₅W(CO)₃H mit CCl₄, die unter Austausch von metallgebundenem Wasserstoff gegen Chlor verläuft, berichtet worden (19). Die analoge Chrom-Verbindung reagiert in anderer, noch nicht geklärter Weise.

Auch in unserem Fall erwies sich Tetrachlorkohlenstoff als der am besten geeignete Reaktionspartner, da der Verlauf der Umsetzung mit Cr(C₅H₅)₂ im Vergleich zu CH₂Cl₂ und CHCl₃ am übersichtlichsten und mildesten ist. Es wurde in Tetrahydrofuran und in Benzol gearbeitet. In beiden Medien reagierte CCl₄ noch heftig unter Aufsieden des Lösungsmittels mit der vorgelegten Cr(C₅H₅)₂-Lösung. Dabei erwies sich eine äquimolare Menge CCl₄ als ausreichend für den vollständigen Umsatz. Jedoch beeinflusst auch überschüssiger Tetrachlorkohlenstoff das Ergebnis nicht. Es schied sich ein dunkelgrüner Niederschlag ab, der

nach mehrstündigem Rühren von der braunen Mutterlauge abfiltriert wurde. Er ist in grösseren Mengen an Luft pyrophor, kleine Anteile zersetzen sich langsam ohne Glimmerscheinungen. Die Substanz ähnelt dem aus der früher beschriebenen direkten Chlorierung von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ erhaltenen Produkt, doch wies sie stets konstante Zusammensetzung auf, so dass hier versucht werden konnte, die Struktur dieses vermutlich ebenfalls mehrkernigen Komplexes zu klären. Er ist hydrolyse- und luftempfindlich, unlöslich in kaltem Tetrahydrofuran, sowie in unpolaren Medien. In Aceton tritt Zersetzung ein. In anderen polaren Solvenzien erfolgt diese erst bei erhöhter Temperatur. Die Verbindung zeigt keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich ab 150° . Auch sublimierbar ist sie nicht unzersetzt. Als Zerfallsprodukt lässt sich bis 230° nur etwas $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ isolieren.

Der nur schwer durch Waschen mit kaltem Tetrahydrofuran und n-Pentan zu reinigende, grüne, salzartige Komplex ergab bei sorgfältiger analytischer Untersuchung annähernd die Zusammensetzung $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Cr}_2\text{Cl}_3$. Strukturüberlegungen führten zur Hypothese eines zweikernigen Verbindungstyps $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrCl}_3]^-$ mit zwei dreiwertigen Chrom-Zentralatomen. Die magnetische Untersuchung konnte diese Annahme durch das Vorhandensein eines sehr starken Paramagnetismus stützen. Die molaren Suszeptibilitäten betragen

$$\chi_{\text{Mol}}^{294^\circ\text{K}} = +1176 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{191^\circ\text{K}} = +1896 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = +3511 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

bei etwa 8% Fehler, woraus sich entsprechend $\mu = (5.55 \pm 0.4) \text{ B.M.}$ (22) zwei bis drei unpaare Elektronen pro Metallatom errechnen. 5.92 B.M. wären für fünf, 4.9 B.M. für vier ungepaarte Elektronen zu fordern. Da nach der Analyse auch in den reinsten Produkten noch keine völlige Übereinstimmung mit der angegebenen, hypothetischen Bruttoformel erzielt werden konnte, dürfte auch die magnetische Messung mit einem Fehler behaftet sein, so dass nicht exakt drei unpaare Elektronen pro Chromatom resultieren. Es sind auch Beispiele bekannt, dass bei mehrkernigen Komplexen manchmal eine wohl durch Wechselwirkungen zwischen den Zentralatomen bedingte Erniedrigung des magnetischen Gesamtmoments gegenüber theoretisch geforderten Werten gefunden wird.

Weitere Hinweise für die Bestätigung der vorgeschlagenen Struktur $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrCl}_3]^-$ brachten Lösungsversuche mit Tetrahydrofuran. Beim Eluieren der grünen Substanz mit siedendem Tetrahydrofuran liess sich eine

tiefblaue wenig luftempfindliche Verbindung isolieren, die sich nach mehrfacher Umkristallisieren im gleichen Medium als ein Cyclopentadienyl-chrom(III)-tetrahydrofuran-dichlorid, $C_5H_5CrCl_2 \cdot OC_4H_8$, erwies. Die Verbindung ist tiefblauviolett gefärbt und zersetzt sich im Schmelzpunktsröhrchen bei 80-90°. Die schillernden Kristallblättchen sind in polaren Medien, wie Tetrahydrofuran, Aceton und Methanol mässig löslich. In den beiden letzteren sind sie nur kurz beständig. Mit unpolaren Solvenzien, wie n-Pentan, lässt sich die Verbindung aus diesen Lösungen fällen. Zum Reinigen empfiehlt sich jedoch das Umkristallisieren, selbst wenn dabei grössere Verluste auftreten. Der Komplex zeigt den erwarteten Paramagnetismus von drei unpaaren Elektronen, was durch die Molsuszeptibilitäten von

$$\chi_{Mol}^{296^{\circ}K} = +619.1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{Mol}^{193^{\circ}K} = +915.7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{Mol}^{90^{\circ}K} = +1826.1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

und damit einem magnetischen Moment $\mu = (4.0 \pm 0.18)$ B.M. belegt wird (22). Das IR-Spektrum weist die symmetrisierten Fünfringe bei 3086, 1429, 1116 und 1008/cm, die CH_2 -Gruppen des Tetrahydrofurans bei 2924/cm aus. Die Identifizierung des über den Sauerstoff komplex gebundenen Tetrahydrofurans war schwierig. Durch Vergleich mit dem Spektrum des $CrCl_3 \cdot 3 OC_4H_8$, bei dem die entsprechende Bande bei 1011/cm liegt und keine störenden Absorptionen der C_5H_5 -Ringe vorliegen, wurde jedoch sichergestellt, dass die charakteristische $\geq C-O-C \leq$ -Schwingung im Komplex so weit verschoben wird, dass sie mit der dadurch verbreiterten C_5H_5 -Ringschwingung bei 1008/cm zusammenfällt. Im reinen Tetrahydrofuran liegt die $\geq C-O-C \leq$ -Bande bei 1064/cm.

Die neue Verbindung konnte auch aus der stark eingeeengten braunen Mutterlauge, die bei der Darstellung von $(C_5H_5)_3Cr_2Cl_3$ aus $Cr(C_5H_5)_2$ und CCl_4 in Tetrahydrofuran anfiel, in guter Ausbeute isoliert werden. Die entsprechenden analogen Brom- und Jod-Komplexe liessen sich ihr auf anderem Wege durch Umsetzung von dimerem $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$ mit Allylhalogeniden und Lösen des Reaktionsproduktes in Tetrahydrofuran, an die Seite stellen (46), so dass der Strukturtyp mehrfach gesichert ist.

Es entspricht den Erfahrungen auf dem Gebiet der Aromaten-Chrom(III)-Komplexe, dass bevorzugt Konfigurationen ausgebildet werden, bei denen, wie hier, dem Ring drei andersartige Komplexliganden gegenüberstehen (47, 48), so dass

letztlich 6fach bindendes Cr(III) vorliegt.

Andere Molekeln mit Donator-Eigenschaften wie Dioxan, Diäthyläther, Aceton, Pyridin, Triphenylphosphin und Triphenylphosphit können in der Tat wie Tetrahydrofuran mit dem grünen Ausgangsprodukt zu entsprechenden Verbindungen umgesetzt werden. Das in reiner Form isolierte Bis-(cyclopentadienyl-chrom(III)-dichlorid)-dioxan, $(C_5H_5CrCl_2)_2 \cdot O_2C_4H_8$, erhält man z.B. wie die Tetrahydrofuran-Verbindung, nur lässt es sich wesentlich schwerer zur Kristallisation bringen. Die Substanz ist blau, in Lösung blaugrün und gleicht in ihrem Verhalten völlig dem Tetrahydrofuran-Komplex. Die Untersuchung ergab, dass beide Sauerstoffatome des Dioxans als Donatoren wirken und eine Verbindung der Zusammensetzung $(C_5H_5CrCl_2)_2 \cdot O_2C_4H_8$ vorliegt. Leider erlaubt das IR-Spektrum keine eindeutige Charakterisierung der komplex gebundenen Sauerstoffatome, da gegenüber dem freien Dioxan eine im Gegensatz zu den Beobachtungen bei der analogen Tetrahydrofuran-Verbindung nur sehr geringfügige Verschiebung der Banden der $>C-O-C<$ -Gruppierung auftritt. Eine Bestätigung der Struktur durch die Bestimmung des Molgewichts schied wegen der zu geringen Löslichkeit in entsprechenden Solvenzien aus.

Ein Austausch von Liganden an diesen Komplexen lässt sich auch so vornehmen, dass man schwächere Donator-Liganden durch stärkere verdrängt, so das Tetrahydrofuran in $C_5H_5CrCl_2 \cdot OC_4H_8$ durch $P(C_6H_5)_3$.

Nach all diesen Ergebnissen nehmen wir an, dass der aus $Cr(C_5H_5)_2$ und CCl_4 dargestellte grüne Niederschlag $C_5H_5CrCl_2$ -Bruchstücke enthält oder zumindest zu liefern vermag. Die Vervollständigung zum " $(C_5H_5)_3Cr_2Cl_3$ " würde das Vorhandensein eines $Cr(C_5H_5)_2Cl$ -Fragmentes nötig machen. Der ionische Aufbau des Komplexes in der Form $[Cr(C_5H_5)_2]^+[C_5H_5CrCl_3]^-$, ähnlich dem bekannten $[Cr(C_5H_5)_2]^+[C_5H_5Cr(CO)_3]^-$, wäre dann fundiert. Tatsächlich liess sich aus einer unter N_2 hergestellten Lösung des grünen Produkts in Wasser mit Kalium ein gelber Niederschlag fällen, der durch Analyse eindeutig als ein $[Cr(C_5H_5)_2][B(C_6H_5)_4]$ identifiziert wurde. Er zersetzt sich in Tetrahydrofuran unter Braunfärbung, ist jedoch in Aceton gelb löslich. In der wässrigen Lösung von $(C_5H_5)_3Cr_2Cl_3$ sind gleichzeitig Chlorid-Ionen nachweisbar. Damit ist die Existenz von $[Cr(C_5H_5)_2]^+$ -Kationen und Cl^- -Anionen sehr wahrscheinlich. Da die Umsetzungen bisher aber alle nicht quantitativ vorgenommen werden konnten, ist darin noch kein endgültiger Beweis für das alleinige Vorliegen von $C_5H_5CrCl_2$ -, $Cr(C_5H_5)_2$ - und Cl -Bruchstücken gegeben. Immerhin scheint uns die Annahme der vermuteten Verbindung $(C_5H_5)_3Cr_2Cl_3$ im Reaktionsprodukt als durchaus berechtigt. Eine endgültige Aussage über ihr quantitatives Vorliegen und ihren genauen Molekelbau lässt sich dagegen noch nicht machen. Die beschriebenen Eigenschaften sind mit der Vorstellung eines ionischen Komplexes durchaus vereinbar.

Umsetzungen von $(C_5H_5)_3Cr_2Cl_3$ mit Kohlenmonoxid und Äthylen im Autoklaven führten zu keinem Erfolg. Nach früheren Erfahrungen waren Versuche, eine freie Koordinationsstelle von besonderer Reaktivität, wie sie auch in dem Komplex $C_5H_5CrCl_2$ mit nur fünffacher Koordination am Zentralmetall vorliegen sollte, mit CO oder C_2H_4 als Donator-Liganden zu besetzen, positiv verlaufen (20, 21). In unserem Komplex liegen die $C_5H_5CrCl_2$ -Fragmente möglicherweise so kompakt eingebaut in der Gesamtmolekel vor, dass eine reine Druckreaktion ohne Lösungsmittel nicht zur Aufnahme von CO oder C_2H_4 -Liganden führt. Jedoch könnte sich auch die bereits relativ hohe Oxydationsstufe +3 des Chroms nachteilig auswirken.

c. Umsetzungen mit Pyridiniumperhalogeniden

In der präparativen organischen Chemie sind eine Reihe milder Halogenierungsmittel bekannt und beschrieben worden (49). Von ihnen schienen vor allem einige Anlagerungskomplexe definierter Zusammensetzung, wie Pyridiniumperhalogenide (im weiteren oft nur kurz Perhalogenide genannt), $[C_5H_5NH]X_3$ ($X = Br, I$) (50, 51), Dioxandibromid, $C_4H_8O_2Br_2$ (52) und die Triphenylphosphitdihalogenide, $(C_6H_5O)_3P \cdot X_2$ ($X = Cl, Br, I$) (53), aussichtsreich zu sein. Nach orientierenden Umsetzungen beschränkten wir unsere Untersuchungen jedoch auf Reaktionen der leicht zu handhabenden Pyridiniumperhalogenide mit Di-cyclopentadienyl-chrom. Ausser der Möglichkeit der reinen Halogenierung war bei diesen auch mit einer eventuellen Reaktion des Pyridin-Rings mit $Cr(C_5H_5)_2$ zu rechnen, wobei dieser sowohl als aromatisches 6 π -Elektronensystem, wie auch als einzähliger Ligand auf Grund des freien Elektronenpaares am Stickstoff einwirken konnte.

Eine Umsetzung von $Cr(C_5H_5)_2$ mit Perbromid im Molverhältnis 1:0.5 sollte die besten Voraussetzungen für die Bildung einer Verbindung der Zusammensetzung $[Cr(C_5H_5)_2]Br$, analog dem beschriebenen Di-cyclopentadienyl-chrom(III)-jodid, bieten. Dabei wurde Benzol als Lösungsmittel für das Di-cyclopentadienyl-chrom gewählt und eine Lösung von Perbromid in Tetrahydrofuran langsam zuge tropft. Schon nach wenigen Sekunden schieden sich grünliche Flocken ab, die den Reaktionsprodukten der früheren Versuche der direkten Halogenierung sehr ähnelten. Die Analyse zeigte auch hier keine einheitliche Zusammensetzung. Bei diesen Umsetzungen wurde jedoch besonders an der Eintropfstelle der Perbromid-Lösung, an der ein Überschuss des zutropfenden Reaktionspartners vorlag, eine blauviolette Färbung beobachtet. Gab man Perbromid im Überschuss bis zu einem Molverhältnis von 1:1 hinzu, so färbte sich der gesamte Niederschlag blauviolett und auch die Lösung nahm eine dunkelblaue Farbe an. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde über Nacht weitergerührt, danach der Niederschlag abfiltriert und mit n-Pentan gewaschen. Eine Reinigung war durch Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran möglich, die, mehrfach wiederholt, zu sauberen dunkelblau-

violetten, feinen Kristallnadeln führte. Die Ausbeuten an Rohprodukt lagen bei $\sim 25\%$ der Theorie.

Die reine Substanz ist im Hochvakuum nicht flüchtig und zersetzt sich unter N_2 ab etwa 100° . Auch bei Normaldruck konnte kein Schmelzpunkt beobachtet werden. Im festen Zustand sind die blauen Nadeln luftstabil. Auch die organischen Lösungen sind mehrere Stunden völlig beständig und werden dann nur allmählich angegriffen. Die blauvioletten Kristalle lösen sich mit der gleichen Farbe sehr gut in Pyridin, Aceton und Methylenchlorid, mässig in Tetrahydrofuran und Dioxan, schlecht in Benzol. Unlöslich ist die Verbindung in Diäthyläther, Pentan, Hexan und Tetrachlorkohlenstoff. In Eisessig erfolgt auch ohne Luftzutritt nach einiger Zeit Zersetzung, ebenso in Alkoholen nach anfänglich schwacher Lösung mit blauer Farbe. Wasser greift sofort unter Hydrolyse an. Diese Lösungseigenschaften sprechen für einen salzartigen Charakter der Verbindung.

Das IR-Spektrum zeigt im NaCl-Bereich die charakteristischen Banden für symmetrisierte Fünfringe (23). Die Absorptionen bei 1608, 1488, 1445, 1217, 1151, 1067, 1044, 1013, 756 und 689/cm weisen eindeutig auf das Vorliegen von Pyridin im Molekelverband hin. Im reinen Pyridin liegen die entsprechenden Banden bei 1587, 1488, 1449, 1218, 1149, 1071, 1032, 921, 748 und 703/cm. Die qualitative Untersuchung zeigte Cr, N, C, H und Br an. Die Elementaranalyse entsprach exakt einer Zusammensetzung $C_5H_5CrBr_2 \cdot NC_5H_5$, also einem Cyclopentadienyl-chrom(III)-pyridin-dibromid. Das Molekulargewicht konnte wegen der geringen Löslichkeit in den verwendbaren Solvenzien nicht kryoskopisch bestimmt werden. Nach der Campher-Methode von RAST liess sich ein Wert von 385 bestimmen. Dieser ist zwar wegen der auch hier nur geringen Löslichkeit der Substanz (0.3g Campher lösen etwa 0.005g) und einer bei der benötigten hohen Temperatur bald beginnenden Zersetzung nicht sehr genau, bestätigt aber in ausreichender Weise die Totalanalyse, der das Molgewicht 356.04 entspricht. Zur Struktur der Verbindung nehmen wir an, dass dem Cyclopentadienyl-Ring wiederum 3 Liganden, und zwar die beiden Halogene, sowie über den Stickstoff gebundenes Pyridin, gegenüberstehen. Diese Auffassung wird durch die Ergebnisse der Untersuchung der Substanz auf der magnetischen Waage bestätigt (22). Es ergeben sich folgende Molsuszeptibilitäten:

$$\chi_{\text{Mol}}^{296^\circ\text{K}} = +585.9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{193^\circ\text{K}} = +894.0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = +1966.0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{Mol.}$$

Daraus folgt ein Moment von (3.79 ± 0.05) B.M., entsprechend 3 unpaaren Elektronen. Der theoretische Wert für diese Anzahl beträgt 3.88 B.M.

In ganz analoger Weise wurde aus $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und Pyridiniumperjodid das blaugrüne, fast schwarze, in allen Lösungsmitteln besser als die Bromverbindung lösliche Cyclopentadienyl-chrom(III)-pyridin-dijodid, $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrJ}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$, erhalten, das sonst gleiche Eigenschaften und im IR-Spektrum sehr ähnliche Absorptionen wie $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrBr}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$ zeigt.

Versuche, die gleichen Verbindungstypen durch direkte Umsetzung von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit Halogenen in Pyridin darzustellen, scheiterten sowohl bei Anwendung eines Überschusses an Pyridin, als auch bei stöchiometrischem Einsatz. Jedoch können sie aus den später beschriebenen Zwischentypen der Formel $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) durch Lösen in Pyridin zugänglich gemacht werden (46).

d. Reaktionen mit Allylhalogeniden

Bei Versuchen, Carbonyl-Gruppen in dimerem Cyclopentadienyl-chrom-tricarbonyl durch Allyl-Komponenten zu verdrängen, gelangte man zu völlig anders gearteten Verbindungen (46). Während Allylchlorid nur Andeutungen einer Reaktion zeigte, setzten sich Allylbromid und -jodid unter völliger CO-Abspaltung zu Verbindungen des Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrX}_2$ um.

Diese Erfahrungen, die auf die Verwendung von Allylhalogeniden als Halogenierungsmittel hinwiesen, boten die Anregung dazu, ihre Einwirkung auch auf $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ zu untersuchen. Es liess sich hier einerseits an eine Oxydation von Cr(II) zu Cr(III), das heisst, verbunden mit einer einfachen Halogenierung, zu Verbindungen des Typs $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{X}$, denken. Andererseits konnte auch unter vorheriger Abspaltung eines Fünfringes eine Ausbildung der oben erwähnten Typen $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrX}_2$ eintreten.

Eine erste Umsetzung von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit Allylchlorid blieb auch hier völlig erfolglos. Selbst mehrstündiges Kochen am Rückfluss in benzolischer Lösung mit Allylchlorid im Überschuss führte zu keiner Umsetzung.

Dagegen reagierte $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ sowohl mit reinem Allylbromid, als auch in Lösungsmittelverdünnung, nach kurzem Kochen bereitwillig und vollständig zu dunkelblauem $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrBr}_2$, das IR-spektrometrisch mit dem auf dem früher beschriebenen Wege (46) erhaltenen Produkt identifiziert werden konnte.

Ganz anders verhielt sich $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ gegenüber Allyljodid. Während beim Umsatz von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ mit Allyljodid im Molverhältnis 1:4 ein dunkelgrünes $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrJ}_2$ isoliert wurde (46), fällte hier bereits eine äquimolare Menge Allyljodid einen kräftig gelben Niederschlag aus der benzolischen Lösung von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ aus. Die Analyse sicherte die Zusammensetzung eines Di-cyclopenta-

dienyl-chrom(III)-jodids, $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{J}$. Hier war also die Reaktion dem zweiten, oben bereits angedeuteten Wege der Oxydation unter Erhaltung der Bindung beider Fünfringe zum Chrom gefolgt. Verantwortlich für diesen unterschiedlichen Reaktionsverlauf ist sicher das in der Reihe der Alkylhalogenide stark differenzierte Oxydations- und Halogeniervermögen, in zweiter Linie vielleicht auch die Ionen-grösse der Halogene.

Wir vermuteten, dass in der ockergelben, äusserst pyrophoren Verbindung, die selbst in stark polaren Lösungsmitteln unlöslich ist, das Jod ausgeprägt ionogen gebunden vorlag. In wässriger Phase war dann das Vorliegen von wenigstens kurzzeitig beständigen $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -Kationen anzunehmen. Tatsächlich erhielt man bei sorgfältigem N_2 -Schutz eine wenige Minuten stabile, gelbbraune, wässrige Lösung, aus der mit Natriumtetraphenylborat oder mit Reinecke-Salz, nicht dagegen mit Perchlorsäure oder Hexafluorophosphat, die gelbe Fällung eines Kations erreicht wurde. Die Analyse beider Fällungen zeigte deutlich, dass in den Lösungen das erwartete $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -Kation vorgelegen hatte. Auch das Jodid-Anion liess sich aus der gelbbraunen Lösung sofort als AgJ fällen, womit der Salzcharakter von $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{J}$ nachdrücklich unterstrichen wird.

Einen eindeutigen Beweis für die Struktur der Substanz findet man auch in ihrer leichten Reduzierbarkeit mit Metallen zu ungeladenem $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, die in guten Ausbeuten gelingt. So ziehen Zink- und Kupferpulver - im Überschuss mit $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{J}$ innig vermischt - das Halogen ab, wenn man die Mischung im Hochvakuum trocken auf Temperaturen von $170-180^\circ$ erhitzt. Man erhält in etwa 30% Ausbeute Di-cyclopentadienyl-chrom zurück. Daneben wird durch den Sauerstoff, der in geringen Mengen als Oxid den feinen Metallpulvern beigemischt ist, auch noch eine Oxydation zu $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrO}]_4$ bewirkt, das bei 220° in geringer Menge als blauer Anflug an die Glaswandung zu sublimieren beginnt.

$[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{J}$ ist in sämtlichen üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, in polaren Medien mit Sauerstoff-Funktionen zersetzt es sich sogar sehr leicht zu grünen Lösungen. In Wasser tritt nach anfänglicher Lösung mit brauner Farbe ebenfalls Zersetzung ein. Zuerst ist dabei die intermediäre Abspaltung eines Ringes unter Ausbildung der beschriebenen blauen, 6fach koordinierten Cyclopentadienyl-Chrom-Halogen-Lösungsmittel-Komplexe des Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrX}_2 \cdot \text{D}$ (D = Lösungsmittel-Donator) anzunehmen, die dann langsam zu Chrom(III)-Salzen hydrolysieren. In salzsaurem Medium halten sich die kurzzeitig beständigen blauen Komplexe länger, in alkalischer Lösung setzt sofort völlige Hydrolyse ohne Bildung einer blauen Zwischenstufe ein. Die braune wässrige $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{J}$ -Lösung zeigt einen pH-Wert von 5.5. Puffert man mit einem Phosphat-Gemisch auf genau $\text{pH} \approx 7$, so findet noch deutlicher als im sauren Bereich eine Stabilisierung des tiefblauen Übergangskomplexes statt.

Das IR-Spektrum von $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{J}$ bestätigt trotz des stark salzartigen Charakters des Komplexes in vollem Umfang, dass im $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -Kation ein ausgeprägter π -Komplex vorliegt. Die Absorptionen für die symmetrischen Fünfringe liegen bei 3058, 1421, 1112, 1007 und 835/cm. Die für die Metall-Ring-Bindung charakteristischen Banden findet man bei 479 und 381/cm.

Die magnetische Untersuchung ergab auch hier den erwarteten Paramagnetismus von $(3,87 \pm 0,2)$ Bohrsche Magnetonen, was drei unpaaren Elektronen entspricht. Die molaren Suszeptibilitäten lagen bei

$$\chi_{\text{Mol}}^{296^\circ\text{K}} = +606,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{193^\circ\text{K}} = +924,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = +2017,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

Die Fehlergrenze betrug 5-10% (22).

Die braune wässrige $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{J}$ -Lösung zeigte im UV- und sichtbaren Bereich Absorptionen bei 224 m μ (s) ($\epsilon = 2,5 \cdot 10^4$), 273 m μ (m) ($\epsilon = 1,3 \cdot 10^4$), 370 m μ (ss) ($\epsilon = 6,3 \cdot 10^2$), ~ 400 m μ (sh) ($\epsilon = 4,8 \cdot 10^2$), 455 m μ (m) ($\epsilon = 2,1 \cdot 10^2$) und 560 m μ (m) ($\epsilon = 2,7 \cdot 10^2$).

Die Messungen mussten rasch vorgenommen werden, um der Zersetzung zuvorzukommen. Diese war an der Farbveränderung nach blau gut zu beobachten. Die durch Hydrolyse und bei Lufteinwirkung entstehenden blauen Lösungen wiesen teilweise veränderte Absorptionen bei 224 m μ (s) ($\epsilon = 3,0 \cdot 10^4$), 261 m μ (m) ($\epsilon = 1,0 \cdot 10^4$) und 564 m μ (m) ($\epsilon = 2,9 \cdot 10^2$) auf.

Das Verhalten der Allylhalogenide unterstreicht, wie ausserordentlich wichtig die Wahl eines geeigneten Halogen-Überträgers für die Richtung des Reaktionsverlaufs bei $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ sein kann. Allyljodid besitzt wohl gerade die milden Oxydationseigenschaften, die die Abspaltung eines Fünfringes während der Umsetzung und der Oxydation des zentralen Chromatoms von diesem verhindern, während Allylbromid bereits einen Cyclopentadienyl-Ring aus dem Molekelverband entfernt. Die Reaktionsträgheit des Allylchlorids wird vielleicht mit der höheren Festigkeit der Kohlenstoff-Halogen-Bindung zu erklären sein.

Durch die Isolierung eines definierten Di-cyclopentadienyl-chrom(III)-jodids wird die Annahme bestätigt, dass die früher beschriebene Substanz (5) wohl noch stark verunreinigt war. Möglicherweise lag darin zum Teil auch ein mehrkerniger Verbindungstyp der Bruttoformel $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Cr}_2\text{J}_2$ vor, wie er auch bei der Umsetzung

der freien Halogene Brom und Chlor mit ätherischen und benzolischen Lösungen von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ beobachtet wurde. Das andere Aussehen und Lösungsverhalten sprechen für diese Annahme. So löst sich die durch Einwirkung von Jod auf Dicyclopentadienyl-chrom erhaltene Substanz nur unvollständig in Wasser, allerdings sind auch hier eindeutig analytisch nachgewiesene $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -Bruchstücke mit Kalignost und Reinecke-Salz fällbar. Jedoch ist der neue Weg der Darstellung wohl sicher die bisher beste Methode zur Gewinnung eines sauberen $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{J}$. Im IR-Spektrum ist Übereinstimmung beider Substanzen feststellbar, doch lässt unter Umständen auch ein mehrkerniger Komplex der gleichen Liganden wegen noch keine grössere Abweichung der Absorptionen im NaCl-Bereich erwarten.

e. Deutung der Versuche

Die bei der Umsetzung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ mit Allylbromid und -jodid auftretenden Zwischenprodukte " $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrX}_2$ " liessen sich vorerst analytisch nicht einwandfrei charakterisieren (46). Auch die Abspaltung von Tetrahydrofuran aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrBr}_2 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$ zeigte bei den gewählten Bedingungen keinen Erfolg. Um den vermuteten Reaktionsablauf über diese Zwischenstufe zu sichern und einen Komplex mit der anscheinend äusserst unbeständigen, das heisst auch sehr reaktionsfähigen Anordnung der Koordinationszahl 5 an zentralem Chrom(III) gründlicher zu untersuchen, wurden die Versuche auf die analoge Chlor-Verbindung, $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrCl}_2 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$, ausgedehnt. Eine 20stündige Behandlung dieser Substanz bei Temperaturen von $90-110^\circ$ im Hochvakuum ergab zwar eine annähernd vollständige Tetrahydrofuran-Abspaltung, jedoch trat bei diesen Bedingungen auch schon teilweise weitere Zersetzung ein, so dass die Analyse nur Hinweise auf das Vorliegen eines $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrCl}_2$ geben konnte. Erst bei Senkung der Temperatur auf $75-80^\circ$ liess sich nach 18stündigem Erwärmen im Hochvakuum die analysenreine Verbindung isolieren. Das abgespaltene Tetrahydrofuran konnte in einer Kühlfalle aufgefangen und nachgewiesen werden. Da auch nach weiteren 10 Stunden Behandlung unter den angegebenen Bedingungen keine Änderung der Analysenergebnisse eintrat, ist ausgeschlossen, dass es sich nur um ein intermediäres Zwischenprodukt zufällig gleicher Zusammensetzung handelte. Auch sind die Versuche reproduzierbar.

Cyclopentadienyl-chrom(III)-dichlorid ist eine grünblaue Substanz von äusserster Hydrolyse- und Luftempfindlichkeit. Diese Eigenschaften sprechen gegen einen an sich durchaus zu diskutierenden zwei- oder mehrkernigen Aufbau. Die Verbindung wird schon durch die sehr geringe Feuchtigkeit oft benutzter N_2 -Zuleitungsschläuche verändert. Man ist darum genötigt, direkt vor jedes Gefäss mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrCl}_2$ über sehr kurze Schlauchverbindungen eine mit P_2O_5 beschickte Trockenfalle in die N_2 -Leitung einzuschalten. Die Verbindung ist in allen üblichen organischen

polaren Lösungsmitteln nur unter Zersetzung mit tiefblauer Farbe löslich. Dabei wird wohl sicher die noch freie 6. Koordinationsstelle am Zentralatom besetzt, wenn man im Sinne unserer Anschauungen das $3 \times 2 \pi$ -Elektronensystem des C_5H_5 -Ringes als 3zähligen Liganden rechnet. Für die dann entstehende praktisch nahezu oktaedrische Bindungsanordnung am Cr(III) scheint die blaue Farbe, die alle hier besprochenen Komplexe des Typs $C_5H_5CrHal_2 \cdot \text{Donor}$ aufweisen, charakteristisch zu sein. Die Tetrahydrofuran-Verbindung ist aus einer solchen Lösung sogar quantitativ wieder zu erhalten.

Arbeitet man unter Ausschluss von Luft und Wasser, bleibt die blaue Stufe wegen der Stabilisierung des Komplexes durch die Donator-Moleküle des Lösungsmittels erhalten, in allen anderen Fällen folgt der Lösung langsame Zersetzung. In den IR-Spektren herrscht zwischen $C_5H_5CrCl_2$ und $C_5H_5CrCl_2 \cdot OC_4H_8$ völlige Übereinstimmung, lediglich die Banden der CH_2 - und der $\geq C-O-C \leq$ -Gruppierung sind verschwunden, so dass auch die C_5H_5 -Ringschwingung bei 1008/cm wieder normal scharf erscheint.

Das Verhalten von $C_5H_5CrCl_2$ gegen Wasser legte den Gedanken nahe, durch vorsichtige Wasserzugabe die 6. Koordinationsstelle mit H_2O abzusättigen. Nimmt man stöchiometrische Mengen Wasser, so sollte dies genauso wie Tetrahydrofuran oder Dioxan als Donator wirken, da die beobachtete Hydrolyse des Komplexes wohl erst durch einen Überschuss an Wasser hervorgerufen wird. Bei Umsatz von äquimolaren Mengen von $C_5H_5CrCl_2$ und H_2O erhält man tatsächlich eine blaue feste Substanz konstanter analytischer Zusammensetzung, die bei längerem Erwärmen auf 40° wieder Wasser im Hochvakuum abgibt, also wohl recht labil ist. Versuche, das amorphe Pulver umzukristallisieren erwiesen sich wegen der Reaktion mit allen Lösungsmitteln mit Donatoreigenschaften und der Unlöslichkeit in allen unpolaren Medien als vergeblich. Im IR-Spektrum, das in üblicher Lage die Schwingungen der C_5H_5 -Liganden aufweist, treten Frequenzen bei 4329, 3650, 3610, 3413, 3185 und 1626/cm auf, die zum Teil nur als OH-Schwingungen sinnvoll zugeordnet werden können. Vergleiche mit Messungen an Substanzen wie $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, die ebenfalls Wasser komplex gebunden enthalten (54), legen die Vermutung nahe, dass auch in unserem Falle eine komplexe Bindungsform des Wassers vorliegt. Bei der erwähnten Verbindung wurden für H_2O Frequenzlagen von etwa 3520, 3425 und 3150/cm angegeben. Diese letzte Bande entspricht nach der Literatur stark komplex gebundenem Wasser, bei dem dann diese Absorption im Bereich von 3165-3150/cm auftritt, während sie bei mittelstarker Komplexbindung bei 3230-3220/cm und bei schwacher bei 3370/cm liegt. Weiter finden sich in Hydrat-Komplexen OH-Schwingungsbanden bei 3935, 3825 und 1654/cm (54). Nach diesen Vergleichen kann man die Banden des $C_5H_5CrCl_2 \cdot OH_2$ bei 3413 und 1626/cm recht sicher OH-Frequenzen zuordnen und aus dem Auftreten einer Absorptionslinie bei 3185/cm wohl auf eine ziemlich starke Komplexbindung des Wassers schliessen.

Ein abschliessender Überblick über alle in diesem Kapitel behandelten Versuche und Befunde, die noch einmal im Schema der Abb. 5 zusammengefasst werden, unterstreicht die Stabilität der Komplexe mit einem drei andersartigen Liganden gegenüberstehenden symmetrisierten Fünfring. Sie weisen nach unserer Auffassung ausnahmslos 6fach koordinativ kovalent gebundenes Chrom(III) auf. Verbindungen mit niedrigerer Bindungszahl sind durch grosse Reaktivität ausgezeichnet. Die blaue Farbe der Halogen-Chrom-Komplexe scheint für eine Anordnung von einem Fünfring, zwei Halogenen und einem weitgehend variablen andersartigen Liganden am Zentralmetall charakteristisch zu sein. Auf diese Weise werden wohl auch die bereits in der Einleitung zitierten, bisher ungeklärten blauen Lösungen von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in Säuren, wie HCl , und halogensubstituierten Kohlenwasserstoffen eines Tages ihre Deutung finden. Nach unseren Erfahrungen wird beim Lösen von Di-cyclopentadienyl-chrom in wässriger Salzsäure zuerst ein Fünfring abgespalten. Es ist zu vermuten, dass daraufhin die freien Koordinationsstellen mit Cl^- - und aquo-Liganden besetzt werden. Auch OH-Brücken könnten sich ausbilden. Nach einiger Zeit bewirkt dann das vorhandene Wasser die weitere Hydrolyse zu $\text{Cr}(\text{III})$ -Lösungen. Die besondere Labilität eines der beiden Fünfringe im $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ dürfte aus unseren Versuchen überzeugend hervorgehen. In ähnlicher Art wird auch die beim Lösen von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrO}]_4$ in Wasser und Säuren auftretende Blaufärbung zu erklären sein. Hier ist bereits die Anordnung von einem Ring am Chrom vorgebildet, so dass nach Aufspaltung des Achtrings nur die freien Koordinationsstellen zu besetzen bleiben.

V. Umsetzungen mit Hilfe von UV-Licht

a. Versuche zum Austausch von CO-Gruppen in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$

Verschiedene Arbeitsergebnisse haben gezeigt, dass die Bestrahlung mancher Komplexverbindungen mit ultravioletttem Licht zur Reaktionsanregung und zur Eliminierung besonders von CO-Gruppen erfolgreiche Dienste leistet. So liessen sich im $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ zwei CO-Gruppen abspalten und durch andere Liganden, wie Cyclohexadien oder Butadien (1, 3) ersetzen. Ebenso konnte man im $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ und im dimeren $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ eine teilweise Eliminierung von CO-Liganden durch UV-Bestrahlung bewirken und die auftretenden Lücken mit anderen Donatoren auffüllen (55-58). Es wurden daher auch Versuche unternommen, im Cyclopentadienyl-chrom-tricarbonyl-wasserstoff die CO-Gruppen durch olefinische Liganden zu verdrängen.

1. Umsetzung mit Butadien(1,3)

Durch Reaktion des dimeren $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ mit Butadien(1,3) war in geringen Mengen Cyclopentadienyl-chrom-crotyl-dicarbonyl, $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_4\text{H}_7(\text{CO})_2$ erhalten worden (59). Es wurde weder die Bildung eines zweikernigen Verbindungstyps mit Dien-Brückenfunktion, noch die eines monomeren Komplexes mit Radikalcharakter beobachtet, wie es nach der Struktur des Ausgangskomplexes möglich sein sollte. Die zuerst gegebene Deutung des erhaltenen, orangen Produkts als ein Cyclopentadien-chrom-butadien-dicarbonyl, $\text{C}_5\text{H}_6\text{CrC}_4\text{H}_6(\text{CO})_2$ (55), wurde durch die verfeinerte Strukturanalyse mittels kernmagnetischer Resonanzmessung zugunsten der Formulierung als $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_4\text{H}_7(\text{CO})_2$ verändert (59).

Geht man von der wesentlich labileren Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$ aus, aus der der dimere Komplex durch Oxydation leicht darstellbar ist, so sollte man in vielleicht besserer Ausbeute zu dem gleichen Verbindungstyp gelangen. Die Darstellung war auf diese Weise tatsächlich möglich. Nach Abzug des Lösungsmittels von der Reaktionsmischung und Sublimation des Rückstandes bei $60-80^\circ$ im Hochvakuum liessen sich orangegelbe Kristalle vom Schmelzpunkt $117-119^\circ$ erhalten. Sie erwiesen sich mit der auf dem ersten Wege gewonnenen Substanz als identisch. Es tritt vermutlich hier zuerst Dimerisierung zu $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ ein.

2. Versuche zur Umsetzung mit C_2H_4

Äthylen als Komplexligand hat sich in letzter Zeit verschiedentlich in Cyclopentadienyl-Verbindungen einführen lassen (20). Darum schienen auch Versuche des Austausches von CO-Gruppen in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$ und ihres Ersatzes durch Äthylen-Gruppen erfolgversprechend. Auf Grund der Erfahrung und der sterischen Verhältnisse konnten wir auch hier nur mit einem teilweisen Austausch der einzähligen Liganden rechnen, so dass zum Beispiel ein $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})_2$ oder ein $\text{C}_5\text{H}_6\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})_2$, letzteres durch schon verschiedentlich beobachtete Wasserstoffwanderung an den C_5H_5 -Ring, denkbar war.

Experimentell liess sich dieser Versuch nicht so elegant wie die Umsetzung mit Butadien gestalten, die unter ständiger Rückkondensation des Olefins erfolgte. Vielmehr musste Äthylen ständig durch die zum Sieden erhitzte Lösung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$ in n-Pentan geleitet werden.

Weder bei der früheren Umsetzung des dimeren $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$, noch jetzt bei den Versuchen mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$ war jedoch eine Reaktion zu bemerken. Es trat neben Zersetzung vor allem Dimerisierung der monomeren Verbindung ein. Damit ist ein weiterer Hinweis gegeben, dass auch die vorher beschriebene Umsetzung mit Butadien(1,3) wohl über die dimere Stufe abliefe. Mit Äthylen, das nicht mehr durch Wasserstoffaufnahme die Entstehung eines edelgaskonfigurierten "en-yl"-Komplexes ermöglichen kann, findet also keine Reaktion statt.

b. Versuche zum Austausch von CO-Gruppen in $C_5H_5CrC_5H_7(CO)_2$

Die von uns erstmals dargestellte Verbindung $C_5H_5CrC_5H_7(CO)_2$ schien eine geeignete Substanz zur Reindarstellung eines carbonylfreien Komplexes mit drei Fünfring-Liganden zu sein. Bekannterweise haben sich Fünfringe bis jetzt in drei Formen komplex gebunden finden lassen, als Cyclopentenyl-Anion, Cyclopentadien und Cyclopentadienyl-Anion. Es konnte hier möglich sein, durch Einwirkung von UV-Licht eine Abspaltung der beiden Carbonyl-Gruppen zu erreichen und anschliessend die freien Koordinationsstellen durch die 4 π -Elektronen eines Diensystems abzusättigen. Als Ligand schien besonders Cyclopentadien verlockend, da man so zu einem Komplex gelangen könnte, der Fünfringe in allen drei möglichen Formen π -gebunden enthielte. Auch Butadien bot sich als Donator an. Allerdings wäre für einen erfolgreichen Verlauf der Versuche die erstmals völlige Entfernung aller vorhandenen CO-Gruppen aus dem Molekelverband erforderlich.

1. Umsetzung mit Cyclopentadien

Mehrstündige Bestrahlung von $C_5H_5CrC_5H_7(CO)_2$ in Cyclopentadien als Lösungsmittel unter Kochen am Rückfluss ergab zwar eine geringfügige Trübung und Verfärbung der gelben Reaktionslösung nach Grün. Bei der Aufarbeitung des vom Lösungsmittel befreiten Rückstandes durch Sublimation erhielt man jedoch neben dem grössten Teil des Ausgangsstoffes kein sublimierbares Reaktionsprodukt. Auch Änderung des Reaktionsmediums, der Temperatur und Versuchsdauer erbrachten keinen Erfolg.

2. Umsetzung mit Butadien(1,3)

Auch die Reaktionsversuche mit Butadien(1,3) führten nicht zu dem gewünschten Ziel. Das Cyclopentadienyl-cyclopentenyl-chrom-dicarbonyl wurde dabei in n-Hexan gelöst und Butadien einkondensiert. Danach bestrahlte man mehrere Stunden mit UV-Licht, wobei die Temperatur im Reaktionskolben sich um $+10^\circ$ bewegte. Es trat weitgehend Zersetzung ein. Nur ein Teil des Ausgangsmaterials konnte durch Sublimation zurückgewonnen werden.

Beide Versuche zeigen, dass restliche Carbonyl-Gruppen gar nicht oder nur äusserst schwer unter teilweiser vollständiger Zersetzung des Komplexes mit UV-Licht aus dem Molekelverband zu entfernen sind. Sollte dies in geringen Mengen doch gelingen, so verhindern wohl andere, vor allem sterische Gründe in unserem Fall die Besetzung der frei gewordenen Koordinationsstellen durch die angebotenen Dien-Liganden. Es ist daher nur Zersetzung zu beobachten. Dies stimmt auch mit den Erfahrungen anderer Autoren beim Arbeiten an Carbonyl-Komplexen der Metalle der VI. Nebengruppe überein (55-58).

c. Untersuchungen zur Ringerweiterung an Aromaten-Chrom-Komplexen

Aus der organischen Chemie sind erfolgreiche Ringerweiterungen, vor allem von Sechs- zu Siebenringen, mit Hilfe von Diazo-Verbindungen unter UV-Anregung bekannt geworden (60). Diese Umsetzungen an komplex gebundenen Ringen durchzuführen, schien eine lohnende Aufgabe zu sein. Die Ergebnisse könnten dann weitere Aufschlüsse über die Veränderungen im chemischen Verhalten der π -gebundenen aromatischen Liganden geben.

1. Versuche an $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$

Di-benzol-chrom wurde mit Diazoessigsäureäthylester unter Zugabe von Benzol im Molverhältnis 1:4:2 in Cyclohexan als inertem Lösungsmittel umgesetzt. Falls keine direkte Erweiterung des komplex gebundenen Benzolrings zum Cycloheptatrien-Ring erfolgte, sondern nur freies Benzol in der erwarteten Weise reagierte, sollte durch die stöchiometrische Benzolzugabe die Möglichkeit zum nachherigen Austausch mit dem Komplex geboten werden. Die Diazo-Verbindung wurde in Mengen eingesetzt, die für die Reaktion sämtlicher komplex gebundenen und freien Benzolringe ausreichte. Bis zur vollständigen Entwicklung der berechneten Stickstoff-Menge wurde mit dem Licht einer wassergekühlten Quecksilber-Lampe bestrahlt. Nach 20stündiger Reaktionsdauer hatte sich die Farbe der Lösung von gelbbraun nach rotbraun vertieft. Am oberen Rande des Gefäßes war die Abscheidung einiger weniger rötlicher Kristalle zu beobachten. Bei Sublimationsversuchen wurde jedoch nur das Ausgangsprodukt $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ zurückgewonnen. Ein Umkristallisieren der rötlichen Substanz war auf Grund der geringen Ausbeute nicht zu verwirklichen. Eine Verlängerung der Bestrahlungsdauer änderte das Ergebnis nicht. Wir möchten hieraus den Schluss ziehen, dass eine Ringerweiterung am Di-benzol-chrom unter den gewählten, in der organischen Chemie zur Erweiterung des freien Benzolrings beschriebenen Bedingungen höchstens in sehr geringen Mengen erfolgt ist. Auch der Austausch des komplex gebundenen Sechsrings gegen aus Benzol direkt gebildetes Cycloheptatrien findet nicht in bemerkbarem Umfang statt.

2. Versuche an $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$

Es war das Ziel weiterer Versuche, durch Ringerweiterung das unbeständige Di-cyclopentadienyl-chrom in das edelgaskonfigurierte Di-benzol-chrom zu verwandeln. Bei erfolgreichem Verlauf bot sich die Aussicht, ergänzende Auskünfte über das chemische Verhalten komplex gebundener Fünfringe zu erhalten.

Zu diesem Zwecke wurde $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in Cyclohexan mit einem drei- bis vierfachen Überschuss an Diazomethan versetzt und 20 Stunden einer UV-Bestrahlung

unterworfen. Dabei wurde ständig mit einem Magnetrührer für Durchmischung gesorgt. Neben der N_2 -Entwicklung war bald Verfärbung und Trübung der Reaktionsmischung zu beobachten, bis bei Abbruch des Versuchs neben etwas dunklem Niederschlag eine leicht schmutziggelb gefärbte Lösung übrig blieb. Nach Abzug des Lösungsmittels und Trocknen im Vakuum war durch Sublimation neben wenigen Bruchteilen der eingesetzten Menge $Cr(C_5H_5)_2$ bis zu Temperaturen von 400° kein weiteres Produkt zu isolieren.

VI. Die Feinstruktur der Röntgen-K-Absorptionskanten einiger Aromaten-Komplexe des Chroms

Da die exakte Deutung der Bindungsart vieler Aromaten-Metall-Komplexe nur unter Betrachtung sämtlicher experimenteller Aussagen, welche Hinweise auf die Besetzung der Elektronenschalen geben können, möglich ist, reicht in zahlreichen Fällen die Untersuchung des am einfachsten feststellbaren magnetischen Verhaltens allein nicht aus. Dies ist besonders auch dann der Fall, wenn Substanzen einer magnetischen Messung nicht einwandfrei zugänglich sind. Als Beispiel seien antiferromagnetische Komplexe mit hoher, bereits eine Zersetzung bedingender Lage der Néel-Temperatur genannt.

Hier kann nach der von BEEMAN und Mitarbeitern (61, 62) entwickelten Vorstellung die Untersuchung der Feinstruktur der Röntgen-K-Absorptionskanten weitere Einblicke in die Bindungsverhältnisse bieten. Allerdings ist das vorliegende experimentelle Material noch zu wenig umfangreich, als dass verallgemeinernde Deutungen bereits gegeben werden könnten.

Mit der Anwendbarkeit der Methode der Röntgenabsorptionskantenmessung auf Aromaten-Komplexe der Übergangselemente beschäftigten sich eine Reihe neuerer Arbeiten (63-65). Die wesentlichsten dort erhaltenen Ergebnisse seien hier kurz wiedergegeben, soweit sie sich auf Aromaten-Metall-Komplexe beziehen:

Die Röntgen-K-Absorptionskanten der Elemente und Verbindungen zeigen bei genügender Auflösung in einem Bereich von 40 eV eine Feinstruktur, die auf dem Übergang von $1s$ -Elektronen in ganz oder teilweise unbesetzte höhere Niveaus beruht. Die Bindungsverhältnisse beeinflussen die Lage der Kanten und auch ihre Feinstruktur. Die Form der Absorptionskurven hängt bei kovalenten Verbindungen unter anderem von der Art der Liganden ab, ist also keine ausschliessliche Eigenschaft des Zentralatoms, sondern des ganzen Molekelverbandes.

Im Gegensatz zu einfachen Ionenverbindungen lässt sich bei kovalenten Komplexen aus der Lage der Absorptionskanten keine eindeutige Wertigkeitsbestimmung des Zentralmetalls vornehmen. Wohl aber kann man aus anderen Energiegrößen eine effektive Aufladung des Zentralatoms abschätzen. Die Deutung der Feinstruktur der Absorptionskanten wird dadurch erschwert, dass die Niveaus des Zentralmetalls mit den

optischen Termen des entsprechenden reinen Metalls nicht mehr übereinstimmen. Dagegen kann man unter Umständen aus der Intensität einzelner Absorptionslinien entnehmen, ob der entsprechende Übergang ein verbotener ist.

Auch Metall-Metall-Bindungen können nach bisherigen Feststellungen dadurch angezeigt werden, dass sich das Intensitätsverhältnis zweier geeigneter Absorptionslinien in charakteristischer Weise ändert. Man führt dies darauf zurück, dass eine Metall-Metall-Bindung für die tieferliegenden Niveaus eine stärkere Überlappung ermöglicht, wodurch die Übergangswahrscheinlichkeit vergrößert wird.

Durch die im Zusammenhang mit vorliegender Arbeit durchgeführten Absorptionsmessungen sollten die Bindungsverhältnisse einiger im Vorhergehenden beschriebener, neudargestellter Komplexe zusätzlich untersucht werden. Im einzelnen wurden folgende Substanzen vermessen: $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrO}]_4$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrS}]_4$, $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$, $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Cr}(\text{CO})_3$, $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Cr}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_4]\text{BF}_4$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrCl}_2 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrBr}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$. Davon haben für diese Arbeit nur die beiden ersten Bedeutung. Die Absorptionskurven von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrO}]_4$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrS}]_4$ werden in Abb. 6 im Vergleich mit $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ wiedergegeben. (66).

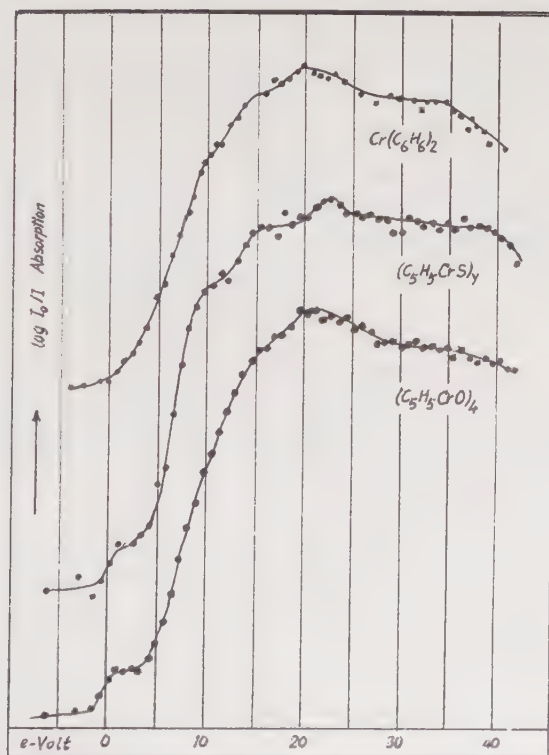


Abb. 6

Zu ihrer Deutung sei hier in grossen Zügen vorläufig folgendes mitgeteilt: Die Zahl und die Lage der Absorptions-Maxima deuten auf einen unterschiedlichen Molekelbau von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrO}]_4$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrS}]_y$ und eine verschieden starke Aufladung des Zentralatoms hin. Dies stände in Übereinstimmung mit unseren anderweitigen Ergebnissen. Sämtliche Messungen und Diskussionsergebnisse sind Gegenstand einer im Fortschreiten befindlichen Dissertation von Herrn Dipl.-Phys. G.FIEDLER am Physikal. Institut der Technischen Hochschule München. Eine Zusammenfassung aller Ergebnisse wird von ihm später gegeben werden.

C. Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsmethodik

Um bei der Beschreibung der Versuche die Erwähnung der sich ständig wiederholenden Vorsichtsmassnahmen, die beim Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen notwendigerweise angewandt werden, zu vermeiden, sei hier einleitend kurz zusammenfassend darüber berichtet.

Sämtliche Apparaturen und Gefässe werden vor ihrer Verwendung durch mehrfaches Evakuieren an der Wasserstrahlpumpe und anschliessendes Füllen mit Stickstoff, der sorgfältigst sauerstoff- und feuchtigkeitsfrei sein muss, luftfrei gemacht. Dies gilt wegen der notwendigen genauen Abmessung der eingeleiteten Sauerstoffmenge auch bei den Oxydationsreaktionen. Alle Operationen der Aufarbeitung werden ebenfalls unter Stickstoffschutz durchgeführt, falls nicht anderes erwähnt wird. Schliffverbindungen werden sorgfältig gefettet und mit Federn gesichert.

Die verwendeten Lösungsmittel müssen absolut sauerstoff- und wasserfrei sein. Generell werden sie nach dem Absolutieren unter Stickstoff destilliert und aufbewahrt.

Das Absolutieren der vorgetrockneten Lösungsmittel erfolgt im einzelnen bei Tetrahydrofuran mit Natrium und anschliessend mit CaH_2 , bei Benzol, Cyclohexan, Diäthyläther, Petroläther, n-Pentan und Hexan über Natrium.

Methanol und Äthanol wurden mit Mg und I_2 (67) behandelt, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff mit P_2O_5 gekocht und dann destilliert. Pyridin und Dioxan wurden über Kaliumhydroxyd getrocknet, Essigester über CaCl_2 , Aceton mit KMnO_4 gekocht, bis die Rosafärbung bestehen blieb, und anschliessend rasch über P_2O_5 abdestilliert.

Darstellung von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ als Ausgangsprodukt

Die Darstellung von Di-cyclopentadienyl-chrom erfolgt nach dem Verfahren von WILKINSON (3b), das auch in grossen Ansätzen noch Ausbeuten bis zu 65% der Theorie liefert.

In einem 2-Liter-Dreihalskolben, der mit Rückflusskühler und Hg-Ventil, Flügelrührer mit KPG-Schliff und Stickstoffansatz versehen ist, werden in etwa 1,5 Liter absolutem Tetrahydrofuran 50 g (2,17 Mol) Natrium in feinverteilter Form mit 220 ml (177,0 g; 2,68 Mol) frisch destilliertem, über CaCl_2 kurz getrocknetem Cyclopentadien unter Rühren umgesetzt. Das Na-Granulat erhält man, indem man die gewogenen Na-Stücke unter Xylol schmilzt und unter kräftigem Schütteln erstarren lässt. Das Xylol wird nach dem Erkalten abdekantiert. Das Granulat wird

mit Tetrahydrofuran nachgewaschen und in den Reaktionskolben überspült. Die Umsetzung mit Cyclopentadien kann zu Beginn durch Kühlen mit einem Eisbad etwas gedämpft werden. Es entsteht dann eine heller gefärbte, nur schwach rote, reaktivere Lösung von NaC_5H_5 , die bessere Ausbeuten an $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ liefert. Das Cyclopentadien muss kontinuierlich ohne Pause zugetropft werden. Nach dem völligen Abreagieren des Natriums werden bei Raumtemperatur 120 g (0.76 Mol) wasserfreies, am HV getrocknetes, feingepulvertes Chrom(III)-chlorid in Portionen zugesetzt. Springt die Reaktion nach der ersten Zugabe nicht bald an, muss vorsichtig erwärmt werden. Das Eintreten der Reaktion macht sich durch das Verschwinden der violett schimmernden CrCl_3 -Partikel, eine Dunkelfärbung und starke Erwärmung der Lösung bemerkbar. Kühlung mit Wasserbad oder Eis ist notwendig. Nach Zugabe der letzten der insgesamt 3-4 Portionen wird noch eine Stunde bei Raumtemperatur weitergerührt. Die Lösung hat sich dunkelrubinrot gefärbt. Man zieht das Lösungsmittel sofort vollständig ab, wobei man in einem Wasserbad auf 40-50° erwärmt. Das trockene, feinzerteilte, äusserst pyrophore Reaktionsgemisch wird in ein grosses Sublimationsgefäss überführt und im HV bei einer Ölbadtemperatur von 150°, die man gegen Ende auf 200° steigert, sublimiert. Man erhält bis zu 89 g (entsprechend einer Ausbeute von 65% d.Th., bezogen auf CrCl_3) des rubinroten $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

I. Acylierungsversuche

a. Versuche an $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$

In einem 100-ml-Dreihalskolben, der mit Rückflusskühler, Rührer und N_2 -Ansatz ausgestattet ist, wurde bei den nachfolgenden Versuchen jeweils 1 g (0.0055 Mol) $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in 50 ml absolutem Cyclohexan gelöst. Anschliessend gab man den Katalysator und das Acylierungsmittel im Stickstoffgegenstrom zu. Die angewandten Kombinationen für letztere sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Es wurde jeweils 4 Stdn. bei Siedetemperatur oder über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dabei schieden sich dunkle Schmierer oder grünliche Niederschläge ab.

Der Rückstand der Reaktionsmischung wurde zumeist nach dem Abzug des Lösungsmittels direkt der Sublimation unterworfen, wobei bei Temperaturen zwischen 90 und 150° blaugrüne, uneinheitliche Substanzen auftraten. Bei einer anderen Variante der Aufarbeitung wurde schonend mit etwa 30 ml Methanol unter Eiskühlung und langsamem Zutropfen des Alkohols solvolysiert, die obere Cyclohexan-Schicht abgetrennt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand diesmal stets völlig ohne Ergebnis im HV auf flüchtige Produkte untersucht.

Tabelle 2

$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	Katalysator
1.23 g (1.14 ml = 0.012 Mol)	3.67 g (0.0275 Mol) AlCl_3 3.74 g (0.0275 Mol) ZnCl_2 3.13 g (2.47 ml; 0.0275 Mol) $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{CH}_3)_2$
$\text{CH}_3\text{COC1}$	
0.95 g (0.86 ml = 0.012 Mol)	2.20 g (0.0165 Mol) AlCl_3 2.30 g (0.0165 Mol) ZnCl_2 1.88 g (1.49 ml; 0.0165 Mol) $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{CH}_3)_2$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC1}$	
1.69 g (1.38 ml = 0.012 Mol)	2.20 g (0.0165 Mol) AlCl_3 2.30 g (0.0165 Mol) ZnCl_2 1.88 g (1.49 ml; 0.0165 Mol) $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{CH}_3)_2$

b. Versuche an $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$

1. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$ mit $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ und AlCl_3

In einem 100-ml-Zweihalskolben mit Stickstoffansatz und Tropftrichter wurden 1.15 g (0.0057 Mol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$ (4) in 25 ml CS_2 gelöst. Unter Rühren wurden 1.75 g (0.0131 Mol) AlCl_3 und 0.75 ml (0.81 g; 0.0079 Mol) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ zugesetzt. Sofort trat Verfärbung nach blaugrün auf und ein schmieriger blauer Niederschlag fiel aus. Nach zweistündigem Rühren wurde mit 20 ml Methanol hydrolysiert. Dabei wurde der Schwefelkohlenstoff fast farblos, dagegen war das Methanol kräftig blau gefärbt. Die Alkoholphase wurde im Scheidetrichter abgetrennt, das Lösungsmittel entfernt und die zurückbleibenden Kristalle mit Benzol, dann mit Diäthyläther gewaschen. Der hellblaue Rückstand wurde aus abs. Methanol umkristallisiert (vgl. C I d 1).

2. $C_5H_5Cr(CO)_3H$ mit $(CH_3CO)_2O$ und BF_3

In der üblichen Apparatur wurden 3.1 g (0.0153 Mol) $C_5H_5Cr(CO)_3H$ in 50 ml CS_2 mit 2.1 ml (2.3 g; 0.022 Mol) $(CH_3CO)_2O$ unter Rühren versetzt. Dann leitete man $1\frac{1}{2}$ Stdn. in schwachem Strom gasförmiges BF_3 aus einer Bombe ein. Die ursprünglich gelbe CS_2 -Lösung entfärbte sich fast völlig und ein dunkler Niederschlag schied sich ab. Von ihm wurde die überstehende CS_2 -Schicht abdekantiert und der Rückstand bei etwa 100° auf dem Wasserbad im HV mehrere Stunden getrocknet. Der immer noch schmierige Rückstand wurde mit 20 ml Methanol zu einer grünbraunen Lösung aufgenommen, aus der sich nach kurzer Zeit ein gelber Niederschlag absetzte. Man filtrierte sofort über eine G3-Fritte, wusch mit Methanol und trocknete im HV (vgl. C I d 2).

3. $C_5H_5Cr(CO)_3H$ mit $(CH_3CO)_2O$ und $BF_3 \cdot O(CH_3)_2$

0.9 g (0.0045 Mol) $C_5H_5Cr(CO)_3H$ wurden mit 1.4 ml (1.77 g; 0.0155 Mol) $BF_3 \cdot O(CH_3)_2$ und 0.49 ml (0.53 g; 0.0052 Mol) $(CH_3CO)_2O$ (Molverhältnis 1:3:1.2) in 50 ml CS_2 4 Stunden lang am Rückfluss gekocht. Das Solvens war dann fast völlig entfärbt, eine flüssige, nicht mischbare, blaue Bodenschicht hatte sich abgesetzt, die nach dem Abgießen des CS_2 noch zweimal mit diesem Lösungsmittel gewaschen wurde. Der flüssige Rückstand wurde am HV über Nacht getrocknet, darauf die ölige, blauviolette Substanz mit Methanol zu einer blauen Lösung aufgenommen, die sich allmählich unter Abscheidung eines gelben Niederschlags grün verfärbte (vgl. C I d 2). Die Aufarbeitung erfolgte wie unter b 2.

4. $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$ mit $(CH_3CO)_2O$ und $AlCl_3$

Unter den gleichen Bedingungen wurden umgesetzt: 1.0 g (0.0025 Mol) $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$ (4, 5a), 1.66 g (0.0125 Mol) $AlCl_3$ und 0.516 ml (0.560 g; 0.0055 Mol) $(CH_3CO)_2O$ in 25 ml CS_2 . Nach schonender Solvolyse wurde durch Sublimation des trockenen Reaktionsrückstandes die oben beschriebene Substanz (vgl. B I b) erhalten. Auch bei direkter Sublimation nach Abziehen des Lösungsmittels ergab sich kein anderes Resultat.

c. Versuche an $C_5H_5W(CO)_3H$

Es wurde 1.0 g (0.0030 Mol) $C_5H_5W(CO)_3H$ (4) mit 0.80 g (0.0060 Mol) $AlCl_3$, und 0.26 ml (0.28 g; 0.0036 Mol) CH_3COCl , also im Molverhältnis 1:2:1.2, umgesetzt. Die gleiche Menge der Wasserstoff-Verbindung wurde ferner mit 1.2 g (0.0090 Mol) $AlCl_3$ und 0.34 ml (0.37 g; 0.0036 Mol) $(CH_3CO)_2O$, also im Molverhältnis 1:3:1.2, unter sonst gleichen Bedingungen in 50 ml CS_2 zur

Reaktion gebracht. Bei der Sublimation nach der Hydrolyse mit 2n Essigsäure und Abziehen des Solvens sublimierten bei 70-90° rote Kristalle. Nach der Resublimation wiesen sie einen Schmp. von 140° auf. Die Ausbeute betrug 10 mg, entsprechend 0,9% d. Th., bezogen auf $C_5H_5W(CO)_3H$. Auf Grund des Schmelzpunktes wurde die Verbindung als $C_5H_5W(CO)_3Cl$ identifiziert.

d. Versuche zur Darstellung von Monocyclopentadienyl-tetracarbonyl-Kationen des Chrom(II)

1. Versuch zur Synthese von $[C_5H_5Cr(CO)_4]AlCl_4$ im Autoklaven

Löst man $C_5H_5Cr(CO)_3H$ unter Rühren in einem Überschuss von CCl_4 , so scheidet sich nach kurzer Zeit aus der erst gelbgrünen Lösung unter Erwärmung ein grüner, intensiv metallisch schillernder Niederschlag ab. Die Lösung färbt sich dabei bräunlich. Der feinkristalline Niederschlag wird abfiltriert, mit n-Pentan gründlich gewaschen und im HV getrocknet.

0.35 g dieses vermutlich $C_5H_5Cr(CO)_3Cl$ enthaltenden Produkts werden mit 0.5 g wasserfreiem $AlCl_3$ (entsprechend einem auf die Formel $C_5H_5Cr(CO)_3Cl$ berechneten Molverhältnis von 1 : 3) in etwa 10 ml Benzol suspendiert und im Drehröhr-autoklaven (63) unter 240 at CO-Druck 21 Stdn. bei 70° behandelt. Nach dem Filtrieren des Reaktionsgemisches hinterbleibt ein blauer, kristalliner Rückstand, der nach IR-Spektrum und Analyse mit der unter C I b 1 beschriebenen Substanz identisch ist. Es fand sich keine Reinigungsmethode ohne gleichzeitige Zersetzung.

2. Darstellung von $[C_5H_5Cr(CO)_4]BF_4$ im Autoklaven

0.91 g (0.0045 Mol) frisch sublimiertes $C_5H_5Cr(CO)_3H$ werden im Autoklaven-Glaseinsatz in 5 ml Benzol gelöst und mit 1.5 ml (1.9 g; 0.017 Mol) $BF_3 \cdot O(CH_3)_2$ versetzt. Man presst, nachdem man einmal mit CO kräftig gespült hat, 250 at Kohlenmonoxid auf und erhitzt den Drehautoklaven (68) 20 Stunden lang auf 70° Innentemperatur. Nach dem Abbrennen des überschüssigen CO, wird der Autoklaven-Einsatz unter Stickstoffschutz entnommen. Auf einer G3-Fritte wird die fast farblose Benzollösung vom gelben, dunkel verunreinigten Bodenkörper abgetrennt, dieser zweimal mit je 10 ml Benzol gewaschen und im Wasserstrahlvakuum getrocknet (vgl. C I b 2-3).

Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit heissem Aceton, in dem es schlecht löslich ist, in ein untergesetztes Schlenkrohr extrahiert. Dort scheiden sich sofort gelbe Kristalle aus der grünlichen Lösung aus. Sie werden auf einer G3-Fritte abfiltriert, mit kaltem Aceton gewaschen und getrocknet. Eventuell müssen diese Reinigungsoperationen noch 1-2mal wiederholt werden. Zum Schluss wird im HV

mehrere Stunden getrocknet. Man erhält etwa 400 mg reines $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_4]\text{BF}_4$. Dies entspricht einer Ausbeute von 27% der Theorie, bezogen auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_4]\text{BF}_4$ (323,97)

Ber.: C 34.22 H 1.60 Cr 16.47 B 3.42 F 24.05 O 20.26%

Gef.: C 34.2 H 1.7 Cr 16.1 B 3.3 F 24.0 O 20.7 %

Grössere Rohproduktmengen von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_4]\text{BF}_4$ reinigt man vorteilhafter durch Extraktion mit etwa 50 ml Aceton in einer Apparatur nach Abb. 7.

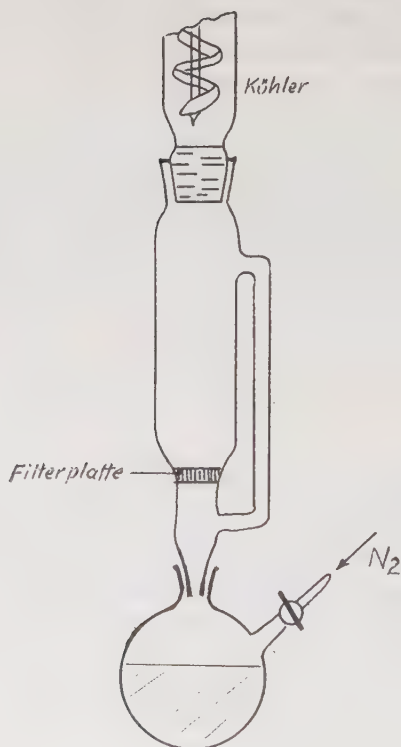


Abb. 7

II. Umsetzungen von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit CO und H_2 im Autoklaven

a. Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_5\text{H}_7(\text{CO})_2$

In einem gut eingepassten Glaseinsatz, der zweckmässigerweise mit einem Schliffstopfen verschliessbar ist, bringt man unter völligem Luftausschluss 10 g (0.055 Mol) Di-cyclopentadienyl-chrom, $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, in einen heizbaren Drehautoklaven (68) mit etwa 120 ml Druckraum ein, presst nach einmaligem Spülen mit Wasserstoff 50 at dieses Gases und weitere 150 at Kohlenmonoxid auf und erwärmt 14-15 Stunden auf 65-68°C. Der Autoklaven-Druckraum wird zuvor mit einem Stück Trockeneis weitgehend luftfrei gemacht.

Zur besseren Zerteilung werden der Reaktionsmischung einige Stahl- oder Glaskugeln beigegeben. Nach dem Erkalten werden die überschüssigen Gase vorsichtig abgebrannt. Man nimmt das dunkelgefärbte, trockene oder dickbreiige Reaktionsprodukt unter Stickstoffschutz rasch in ungefähr 100 ml N_2 -gesättigter 2n NaOH auf, wobei unter kurzzeitiger Gasentwicklung eine gelbe Lösung und ein gelbgrüner fester Rückstand anfallen. Durch wiederholtes Schütteln mit kleiner werdenden Mengen Natronlauge und Filtrieren über eine G3-Fritte wird der als Hauptprodukt entstandene Cyclopentadienyl-chrom-tricarbonyl-wasserstoff als Natriumsalz in Lösung gebracht und gegebenenfalls für sich weiter verarbeitet(4). Der Rückstand wird mit N_2 -gesättigtem Wasser gewaschen und im Vakuum einer Ölpumpe getrocknet. Dann unterwirft man ihn der HV-Sublimation bei Temperaturen zwischen 70 und 140° Ölbadtemperatur. Die sich abscheidenden gelben Kristalle sind mit einem gelben Öl verunreinigt, das man durch Abtupfen mit Watte und wiederholtes Resublimieren des Produktes bei 50-70° langsam entfernen kann. Die völlig reine Verbindung schmilzt bei 73-74°.

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt im besten Falle ~ 500 mg, das sind 3.8% der Theorie, bezogen auf $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, liegt aber meistens bei ~ 250 mg.

Hat man die vereinigten Rohausbeuten mehrerer Ansätze vorliegen (~ 2-3g), chromatographiert man zweckmässiger über eine Aluminiumoxidsäule (69) von ca. 30 cm Länge und 1 cm Durchmesser mit ~ 80 ml Benzol als Lösungs- und Eluiermittel. Die Mittelfraktion wird gesammelt und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum bei 30° abgezogen. Der Rückstand wird mit etwa 100 ml n-Pentan in der Wärme auf einer G3-Fritte gelöst und dann in ein untergesetztes Schlenkrohr, das unter leichtem Unterdruck steht, filtriert. Dort scheiden sich beim Abkühlen gegebenenfalls nach geringfügigem Einengen gelbe Kristalle ab, die nach mehrfachem Umkristallisieren und Absaugen der Mutterlauge mindestens einen Tag im HV getrocknet werden müssen.

Schon geringe Abweichungen von den angegebenen Druck-, Temperatur- und Zeitbedingungen können zu einem völligen Ausbleiben des Reaktionsnebenproduktes

führen. Die Verbindung ist weitgehend luft- und hydrolysebeständig. Trotzdem empfiehlt es sich, sämtliche Operationen unter Stickstoff vorzunehmen und rasch zu arbeiten.

$C_5H_5CrC_5H_7(CO)_2$ (240.228)

Ber.: C 59.99 H 5.03 Cr 21.65 O 13.32%

Gef.: C 59.98 H 5.08 Cr 22.10 O 12.90%

Molgewicht gef. 245 (kryoskop. in Benzol).

b. Darstellung eines "[C₅H₅CrC₅H₇(CO)₂]₂"

Der bei der Darstellung von sublimierbarem Cyclopentadienyl-cyclopentenyl-chrom(II)-dicarbonyl verbleibende, grünliche, nicht flüchtige Sublimationsrückstand wird auf einer Extraktionsfritte nach Abb. 7 gesammelt und mit 100 ml abs. Benzol 12 Std. lang extrahiert. Die Lösung färbt sich gelb, allmählich scheiden sich schmutziggelbe Kristalle im Kölbchen ab. Das Lösungsmittel wird ungefähr zur Hälfte abgezogen. Die abgesetzte, feinkristalline Substanz wird auf einer G3-Fritte abfiltriert, mit siedendem abs. Tetrahydrofuran gelöst und in ein untergesetztes Schlenkrohr, das unter leichtem Unterdruck steht, filtriert. Aus der erkaltenden Lösung scheiden sich feine gelbe Kristalle ab. Durch Zusatz des gleichen Volumens n-Pentan kann man diesen Vorgang beschleunigen. Nach einmaligem Wiederholen des Umkristallisierens hat man meistens bereits ein analysenreines Produkt von leuchtend gelber Farbe, das sich im Schmelzpunktsröhrchen unter Stickstoff ab 190° unter Braunfärbung zersetzt, ohne zu schmelzen. Bei genügender Reinheit lässt sich die Verbindung im HV bei 180-210° unter Verlusten sublimieren, bei höheren Temperaturen tritt unter Schwarzfärbung des Sublimationsrückstandes Bildung von $Cr(C_5H_5)_2$ auf. Der Versuch der direkten Sublimation unter Umgehung der Extraktion aus dem Ausgangsgemisch verläuft ergebnislos.

Wegen der äusserst geringen Ausbeute dieses zweiten Nebenproduktes der Auto-klavenumsetzung von $Cr(C_5H_5)_2$ mit CO und H₂ ist es zweckmässig, die Rückstände von mindestens 10 Ansätzen mit je 10 g $Cr(C_5H_5)_2$ gemäss Vorschrift C IIa gemeinsam genau nach den obigen Bedingungen aufzuarbeiten. Man erhält auf diese Weise aus 100 g $Cr(C_5H_5)_2$ insgesamt 150-200 mg eines "[C₅H₅CrC₅H₇(CO)₂]₂".

Dies entspricht einer Ausbeute von 0.11-0.15% der Theorie, bezogen auf $Cr(C_5H_5)_2$.

Analyse für ein "[C₅H₅CrC₅H₇(CO)₂]₂" (480.48)

Ber.: C 59.99 H 5.03 Cr 21.65 O 13.32%

Gef.: C 60.3 H 4.4 Cr 21.7 O 13.4 %

III. Umsetzungen von $V(C_5H_5)_2$, $Cr(C_5H_5)_2$ und $Mn(C_5H_5)_2$ mit Elementen der VI. Hauptgruppe

a. $V(C_5H_5)_2$

1. Darstellung von $[C_5H_5VO]_x$

In dem 100-ml-Reaktionskolben der einer Hydrieranordnung ähnlichen Apparatur, der mit Gaseinleitungsrohren für Stickstoff und Sauerstoff versehen, auf einer Schüttelmaschine befestigt und mit einer Sauerstoffbürette verbunden ist, werden 6.01 g (0.033 Mol) $V(C_5H_5)_2$ (68) als feinzerteiltes Pulver unter N_2 -Schutz in 50 ml Benzol gelöst. Die Darstellung des $V(C_5H_5)_2$ erfolgt nach einem gegenüber der angegebenen Literaturstelle modifizierten Verfahren mit 63% Ausbeute, bezogen auf eingesetztes VCl_3 . Liegt nicht frisch sublimiertes $V(C_5H_5)_2$ vor, filtriert man zweckmässig die gesondert hergestellte Lösung über einer G4-Fritte in die Apparatur, um von Unlöslichem zu trennen. Dann wird unter kräftigem Schütteln die Verbindung zur Sauerstoffbürette hergestellt und mit 369.9 ml (0.0165 Mol, reduziert auf Normalbedingungen) O_2 im Laufe von etwa 4 Stdn. oxydiert. Man rührt die Reaktionsmischung über Nacht und trennt über einer G4-Fritte die dunkelbraungrüne Lösung von dem schwarzbraunen, teilweise kristallinen Niederschlag. Diesen zieht man mit etwa 250 ml heissem Benzol in Portionen auf der Fritte aus und saugt die grünbraunen Lösungen in ein untergesetztes Schlenkrohr entsprechender Grösse ab. Dort kristallisiert im Verlaufe von einigen Tagen ein Teil des Produktes aus. Man erhält etwa 250 mg (entsprechend $\sim 5.7\%$ der Theorie, bezogen auf $V(C_5H_5)_2$) reines, schwarzbraunes Produkt, das man mit kaltem Benzol gründlich wäscht. Weitere Fraktionen kann man aus dem Filtrat durch Einengen isolieren. Die feinkristallinen oder pulvrigen Substanzen werden im HV 2-3 Stdn. getrocknet. Sie sind nur wenig luftempfindlich.

$[C_5H_5VO]_x$ (Molgew. für $x = 1 : 132.05$)

Ber.: C 45.48 H 3.82 V 38.58 O 12.12%

Gef.: C 45.53 H 3.90 V 37.90 O 12.20%

2. Darstellung eines höheren Vanadin-Oxid-Komplexes

In der eben beschriebenen Apparatur werden in gleicher Weise 3.00 g (0.0165 Mol) $V(C_5H_5)_2$ mit 369.9 ml (0.0165 Mol, reduziert auf Normalbedingungen) O_2 unter kräftigem Schütteln oxydiert. Dann rührt man noch 2-3 Stdn., filtriert den tiefrotbraunen, pulvrigen Niederschlag über einer G3-Fritte von der verbleibenden braunen Lösung ab und wäscht ihn zuerst mit heissem Benzol, dann mit n-Pentan gründlich bis zur Farblosigkeit des Solvens. Man trocknet im HV. Die Ausbeute beträgt 1.4 g, entsprechend 44% der Theorie, bezogen auf eingesetztes $V(C_5H_5)_2$.

Analyse für ein " $(C_5H_6)_3V_2O_5$ " (380.21)

Ber.: C 47.39 H 4.77 V 26.80 O 21.04%

Gef.: C 46.5 H 4.4 V 27.9 O 21.8 %

b. $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$

1. Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrO}]_4$

Bei den nachfolgenden Operationen werden Hähne und Schliffe mit einem äther- und benzolfesten "Schliff-Fett" (70) gedichtet, um Verunreinigungen durch mit siedendem Benzol herausgewaschenes Gleitmittel zu verhindern. Zur exakten Sauerstoff-Dosierung ist es erforderlich, die Apparatur zuerst durch mehrfaches Evakuieren und Füllen mit N_2 luftfrei zu machen.

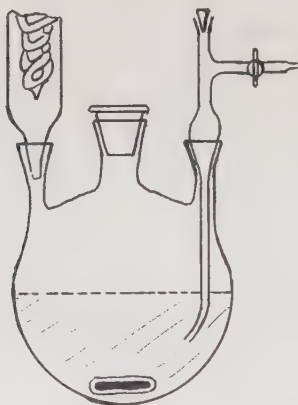


Abb. 8

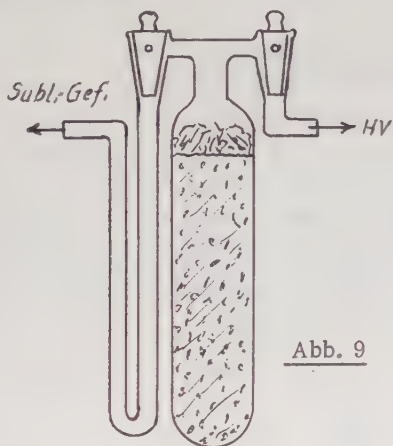
In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Rückflusskühler nebst angeschlossenem Quecksilber-ventil, Gaseinleitungsrohr und Stickstoffansatz (Abb. 8) werden 10 g (0.055 Mol) $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, die man zuvor unter N_2 in 100 ml Benzol oder ein anderes indifferentes organisches Lösungsmittel gegeben hat, unter Rückfluss und Rühren bis zur vollständigen Lösung erhitzt. Dann wird die Verbindung zu einer O_2 -gefüllten Gasbürette durch das Öffnen des Hahnes am Gaseinleitungsrohr hergestellt. In die siedende Lösung leitet man nun

einen langsamen, mit konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Sauerstoffstrom, der so reguliert wird, dass 1-2 Blasen pro Sekunde durch einen Blasenähler perlen. Den Austritt des Sauerstoffs verhindert das Quecksilberventil auf dem Kühler, da der Sauerstoff unter diesen Bedingungen sofort schnell und vollständig aufgenommen wird und nur geringer Überdruck in der Apparatur entsteht. Insgesamt werden 616.4 ml (0.0275 Mol, berechnet für Normalbedingungen, 0° und 760 Torr) Sauerstoff eingeleitet. Anschliessend wird die Lösung, die sich unter Bildung eines Niederschlags dunkel stumpfbau bis blaugrün verfärbt hat, bei Raumtemperatur 12-15 Stdn. weitergerührt.

Es ist ebenso möglich, die Oxydation bei Raumtemperatur vorzunehmen, wie es unter C III a 1 beschrieben wurde. Die benzolische $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -Lösung wird kräftig geschüttelt und dabei die Verbindung zu der Sauerstoffbürette hergestellt. Die Aufnahme erfolgt zuerst langsam und wird dann unter leichter Erwärmung der Reaktionsmischung lebhafter. Sie ist nach ungefähr 2-3 Stdn. beendet. Auch hier wird über Nacht weitergeschüttelt.

In beiden Fällen wird nun das Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur von ungefähr $40-50^{\circ}$ vollständig abgezogen, schliesslich der trockene Rückstand in ein Sublimationsgefäss übergeführt und im HV mit einer Aussenheizung bei $240-300^{\circ}$ sublimiert.

Zur Erniedrigung der Sublimationstemperatur hat sich folgende Anordnung (Abb. 9) bewährt:



Zwischen Sublimationsgefäss und HV-Anlage wird eine Ausfrierfalle mit anschliessendem Absorptionsgefäss geschaltet. Letzteres ist mit Aktivkohle gefüllt. Ist mit der Hg-Diffusionspumpe in der ganzen Apparatur ein gutes Vakuum erreicht, wird das Absorptionsgefäss mit der entleuchteten Bunsenflamme etwa $\frac{1}{4}$ Stunde sorgfältig ausgeheizt, dann der Schiffsche Hahn zur HV-Pumpe geschlossen und Ausfriernebst Absorptionsgefäss vorsichtig in einen Dewar-Behälter mit flüssiger Luft getaucht. Wenn die Ver-

bindungsrohre zum Sublimationsgefäss möglichst weit sind und Schiffsche Hähne mit grossen Bohrungen verwendet werden, erhält man in kurzer Zeit ein ungefähr 2-3 Zehnerpotenzen besseres Hochvakuum (etwa 10^{-5} Torr), als mit der Hg-Pumpe allein. Dies drückt sich in der Erniedrigung der Sublimationstemperatur um ungefähr 50° gegenüber den sonstigen Bedingungen aus.

Dunkelblauviolette schwerflüchtige, schimmernde Kristalle scheiden sich ab. Die Rohausbeute beträgt 3.5-3.7 g, entsprechend 50% der Theorie, bezogen auf $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Wegen überwiegender Zersetzung ist eine Weiterreinigung durch Resublimation nicht möglich.

Ein analysenreines Produkt gewinnt man durch vier- bis fünfmaliges Umkristallisieren der Rohsubstanz aus Benzol. Dazu löst man die Kristalle mit möglichst wenig $40-50^{\circ}$ warmem Benzol von einer G3-Fritte in ein untergesetztes Schlenkrohr von etwa 200 ml Fassungsvermögen, das unter leichtem Unterdruck steht. Verunreinigungen und unlösliche Oxydationsprodukte werden dabei abgetrennt. Das Filtrat wird mit der Wasserstrahlpumpe eingengt und dann anschliessend im offenen Schlenkrohr im N_2 -Strom erneut im Wasserbad erwärmt, bis sämtliche abgeschiedenen Kristalle wieder in Lösung gegangen sind. Anschliessend wird auf $8-10^{\circ}$ abgekühlt. Die auskristallisierten, nadelförmigen Kristalle werden auf einer G2-Fritte gesammelt. Diese Operationen werden 3-4mal wiederholt.

Aus den Mutterlaugen kann eine zweite Fraktion gewonnen werden. Die Ausbeute an reinster Substanz beträgt etwa ein Drittel des Rohprodukts. Sie wird mehrere Stunden im HV getrocknet und unter strengstem Luftausschluss aufbewahrt.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrO}]_4$ (532.44)

Ber.: C 45.12 H 3.79 Cr 39.07 O 12.02%

Gef.: C 44.97 H 3.81 Cr 38.81 O 12.18%

α . Darstellung eines " $\text{C}_5\text{H}_5\text{HgOHgC}_5\text{H}_5$ "

Man löst etwa 0.5 g $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrO}]_4$ in N_2 -gesättigtem Wasser und versetzt mit einem Überschuss einer kaltgesättigten Lösung von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in 2n NaOH. Es scheidet sich sofort ein weisslicher, amorpher Niederschlag aus, der über eine G4-Fritte von der nun grünlichen, vorher tiefvioletten Lösung getrennt wird. Er wird mit N_2 -gesättigtem Wasser sorgfältig alkalifrei gewaschen und im HV etwa 10 Stdn. getrocknet. Man erhält ein leicht gelbliches, etwas licht- und luftempfindliches Pulver.

" $\text{C}_5\text{H}_5\text{HgOHgC}_5\text{H}_5$ " (547.41)

Ber.: C 21.9 H 1.84 Hg 73.3 O 2.9%

Gef.: C 21.2 H 1.6 Hg 73.5 O 2.5%

2. Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrS}]_y$

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler nebst Hg-Überdruckventil, Tropftrichter und Gaseinleitungsaufsatz werden 10.0 g (0.055 Mol) $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in 100 ml abs. Benzol gelöst und zum leichten Sieden erhitzt. Dann lässt man eine warme, filtrierte Lösung von 1.76 g (0.055 Mol) reinem Schwefel in 50 ml Benzol langsam zutropfen. Die vordem rotbraune Lösung färbt sich dabei unter Trübung allmählich dunkel schmutzig-braun. Nach der Zugabe wird drei Stunden am Rückfluss gekocht und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wird das Lösungsmittel vollständig abgezogen und der trockene schwarze Rückstand der Sublimation im HV unterworfen. Ab ungefähr 300° sublimiert eine braun-schwarze Substanz. Sie wird zur Reinigung entweder zwischen 210 - 260° resublimiert oder besser durch Extraktion mit siedendem Benzol, in dem sie etwas löslich ist, in einer Apparatur nach Abb. 7 umkristallisiert. Da die Verbindung keinen Schmelzpunkt zeigt, sich vielmehr bei 260 - 270° , im Schmelzpunktmikroskop wahrnehmbar, zersetzt, also keine Reinheitskontrolle durch Beobachtung eines Schmp. möglich ist, wird die Reinigungsoperation zweckmässig 1-2mal wiederholt. Durch Analyse kann dann die Sauberkeit der Substanz festgestellt werden. Man erhält etwa 4.3g Rohprodukt. Die Ausbeute beträgt danach

52% der Theorie, bezogen auf $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Davon gehen während der Reinigung mindestens 50% verloren. Die Verbindung wird mehrere Std. im HV getrocknet. Auch danach bleiben die kleinen braun-schwarzen Kristalle noch etwas klebrig. Sie werden unter N_2 aufbewahrt, obwohl sich nach kurzzeitiger Luftwirkung noch keine Veränderung, auch nicht der grünbraunen benzolischen Lösungen bemerken lässt.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrS}]_y$ (Molgewicht für $y = 1 : 149.17$)

Ber.: C 40.26 H 3.38 Cr 34.87 S 21.50%

Gef.: C 40.82 H 3.55 Cr 35.40 S 21.05%

α . Bestimmung der Dichten von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{VO}]_x$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrS}]_y$

Um später durch röntgenographische Elementarzellenbestimmung zu Angaben über die Molekelgrösse der äusserst schwer löslichen, polymeren, nur der Bruttoformel nach definierbaren Verbindungen Cyclopentadienyl-vanadin-oxid und Cyclopentadienyl-chrom-sulfid gelangen zu können, wurde als erster dazu notwendiger Schritt die Dichte bestimmt. Dies geschah nach der Schwebemethode in einer Apparatur nach Abb. 10 (71).

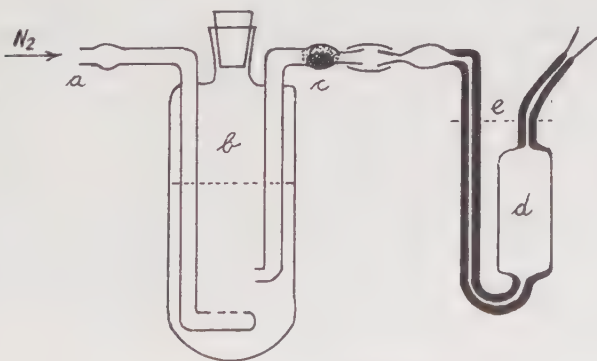


Abb. 10

Für kristallines $[\text{C}_5\text{H}_5\text{VO}]_x$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrS}]_y$ erwies sich SnCl_4 ($\rho = 2.232 \text{ g/cm}^3$) als geeignetes Medium zur exakten Dichtebestimmung. Wegen dessen grosser Hydrolyseempfindlichkeit arbeitet man möglichst schnell und sorgt für einen guten Abzug. Alle anderen üblichen Flüssigkeiten hoher Dichte lösten oder veränderten die Substanz, so die Äthylhalogenide, sowie die wässrigen Lösungen von ZnCl_2 und K_2HgI_4 .

Die Untersuchungen werden unter Stickstoff durchgeführt, der durch das Rohr a in das offene Schwebegefäß b geleitet wird. Nachdem b etwa zur Hälfte mit SnCl_4 gefüllt worden ist, wird unter ständigem Durchperlen von N_2 eine Spatelspitze der Substanz zugegeben, die zuerst auf der Flüssigkeit schwimmt. Aus einer Pipette wird tropfenweise n-Hexan zugemischt, wobei der N_2 -Strom für die sofortige Durchmischung sorgt. In immer kürzer werdenden Abständen wird das Zutropfen unterbrochen. Man stoppt die N_2 -Zufuhr, verschliesst das Schwebegefäß und prüft, ob der Schwebezustand erreicht ist. Schliesslich führt man diese Kontrolle nach jedem zugegebenen Tropfen Hexan durch. Bleiben die Partikel der Substanz in der Schwebe, drückt man bei verschlossenem Schwebegefäß durch das Öffnen des N_2 -Hahnes die Flüssigkeit in das mit PVC-Schlauch angeschlossene Pyknometergefäß d, bis es bis an die Markierungen e gefüllt ist. Dabei hält der Glaswattebausch c die festen Bestandteile zurück. Das Pyknometer wird nun vom Schwebegefäß gelöst und rasch mit Kapillaren, über die feine Gummischläuche gezogen sind, verschlossen und gewogen. In üblicher Weise wird das Volumen des Pyknometers, sowie sein Leergewicht bestimmt und die Dichte berechnet. Sie ergibt sich für $[\text{C}_5\text{H}_5\text{VO}]_x$ zu 1.751 g/cm^3 , für $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrS}]_y$ zu 1.919 g/cm^3 . Dies zeigte sich als übereinstimmendes Ergebnis je zweier Messungen.

3. Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrSe}]_z$

In einem Einschlussrohr aus Jenaer Geräteglas (Volumen 30-40 ml) werden 4.95 g (0.027 Mol) $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und 1.7 g (0.022 Mol) Selen, p.A., im Vakuum abgeschmolzen und in einem Bombenrohrfen 15 Std. auf 340° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Rohr unter den üblichen Sicherheitsvorkehrungen nach Abkühlen in flüss. Luft geöffnet und das feste schwarze Reaktionsgemisch in ein Sublimationsgefäß überführt, in dem es einer HV-Sublimation unterworfen wird. Nachdem zuerst geringe Mengen überschüssiges rotes $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ erscheinen, scheidet sich bei Temperaturen über 270° eine schwarz-braune Substanz ab, die nur sehr langsam sublimiert. Nach 5-7 Stdn. erhält man etwa 30-40 mg Rohprodukt. Dies bedeutet eine Ausbeute von $\sim 0.8\%$ der Theorie, bezogen auf Selen.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrSe}]_z$ (Molgewicht für $z = 1 : 196.07$)

Ber.: C 30.63 H 2.57 Se 40.27%

Gef.: C 31.3 H 3.0 Se 41.8 %

4. Versuch der Darstellung eines $\{\text{C}_5\text{H}_5\text{CrTe}\}$

Wie im Selen-Versuch wurden 5.3 g (0.029 Mol) $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit 3 g Tellur (0.024 Mol) 10 Stdn. bei 340° umgesetzt. Daraus liessen sich im Hochvakuum

ab 300° 4-5 mg einer schwarzen, aromatenhaltigen Substanz sublimieren.
Ausbeute ~ 0.08% der Theorie, bezogen auf Tellur.

c. Mn(C₅H₅)₂

1. Versuch der Darstellung eines { C₅H₅ MnO }

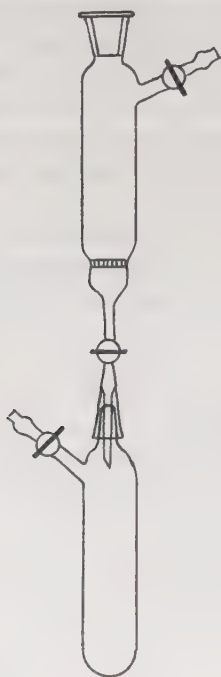
3.6 g (0.019 Mol) Mn(C₅H₅)₂ (72) wurden in 75 ml eines 1:1-Gemisches von Tetrahydrofuran und Benzol in einem 100-ml-Dreihalskolben mit Stopfen und 2 N₂-Aufsätzen gelöst. Dann wurde der Kolben mit einer O₂-Bürette verbunden, aus der unter starkem Schütteln in etwa einer Stunde 245 ml O₂ (berechnet auf die Versuchsbedingungen von 20° und 724.5 Torr Druck, entspricht dies einem Molverhältnis von Mn(C₅H₅)₂ : O₂ = 1:0.5) aufgenommen werden. Dabei tritt Verfärbung der hellbraunen Lösung nach tiefrotbraun und die Abscheidung eines dunklen Niederschlages auf. Anschliessend wird unter N₂ zwölf Stunden gerührt. Man trennt über einer G3-Fritte den Niederschlag, der nach sorgfältigem Waschen Mn-haltig und pyrophor ist, von der rotbraunen Lösung, die zur Trockne eingengt, einen schmierigen, dunkelbraunen Rückstand hinterlässt. Völlige Trockenheit liess sich auch am Vakuum bei höherer Temperatur nicht erzielen. Die Reinigung der Lösung über einer Al₂O₃-Säule (neutral, Aktivitätsstufe I) (69) schlug wegen völliger Zersetzung der Substanz fehl. Über Cellulose liess sich die rotbraune Lösung unzersetzt chromatographieren, wobei sich herausstellte, dass sie manganfrei war. Auch Sublimationsversuche der schmierigen Ursubstanz im HV bis zu 360° waren ohne Erfolg.

IV. Umsetzungen von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit Halogenierungsmitteln

a. Versuche mit freien Halogenen

1. $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und Cl_2

In einem Frittengefäß (Abb. 11) wurden 2 g (0.011 Mol) $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in 25 ml Cyclo-



hexan gelöst. Darauf wurde ein trockener, mit Chlor im ungefähren Verhältnis 1:10 beladener N_2 -Strom von oben durch ein eingehängtes Rohr eingeleitet. Sofort schied sich aus der rotbraunen Lösung ein grüner Niederschlag ab. Die Chlorzufuhr wurde unterbrochen, bevor die rotbraune Farbe der Lösung völlig verschwunden war. Dann zog man das Lösungsmittel mit dem überschüssigen $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ rasch ab und wusch gründlich mit Cyclohexan, bis das Solvens farblos blieb. Die grüne, pulvrige, pyrophore Substanz wurde im HV getrocknet.

Abb. 11

Analyse für ein " $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Cr}_2\text{Cl}_2$ " (370.22)

Ber.:	C 48.66	H 4.08	Cr 28.10	Cl 19.15%
Gef.:	C 46.1	H 4.0	Cr 28.3	Cl 21.8 %

2. $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und Br_2

In der gleichen Weise wurde zu einer Lösung von 2 g (0.011 Mol) $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in 25 ml Cyclohexan eine benzolische Lösung von 0.27 ml (0.799 g; 0.010 Mol) Br_2 getropft. Ein ebenfalls grüner, pyrophorer Niederschlag schied sich ab, der in der gleichen Art weiterbehandelt wurde.

Analyse für ein " $(C_5H_5)_3Cr_2Br_2$ " (459.14)

Ber.: C 39.24 H 3.29 Cr 22.66 Br 34.81%

Gef.: C 37.0 H 3.6 Cr 24.0 Br 35.5 %

3. $Cr(C_5H_5)_2$ und J_2

In einem 100-ml-Zweihalskolben mit Tropftrichter und N_2 -Ansatz werden 3.44 g (0.0189 Mol) $Cr(C_5H_5)_2$ unter Rühren in 50 ml Benzol gelöst und mit einer Lösung von 2.39 g (0.0188 Mol) Jod in 50 ml Benzol, die langsam zugetropft wird, umgesetzt. Sofort scheidet sich ein kräftig grüngelber Niederschlag ab, der nur dann nicht mit einer grünen Substanz verunreinigt ist, wenn die Jod-Lösung direkt, ohne dass sich ein örtlicher Überschuss einstellen kann, in die stark gerührte $Cr(C_5H_5)_2$ -Lösung tropft. Es wird 1-2 Stdn. weitergerührt und dann über einer G3-Fritte abfiltriert. Der Niederschlag wird zuerst zweimal mit 10 ml Benzol, dann mit n-Pentan bis zur Reinheit gewaschen. Man trocknet die olivgrüne, pyrophore Substanz an der HV-Pumpe (vgl. auch CIV d 2).

$[Cr(C_5H_5)_2]J$ (309.11)

Ber.: C 38.86 H 3.26 Cr 16.84 J 41.06%

Gef.: C 34.2 H 3.0 Cr 17.5 J 44.0 %

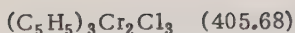
Analyse für ein " $(C_5H_5)_3Cr_2J_2$ " (553.13)

Ber.: C 32.57 H 2.73 Cr 18.81 J 45.89%

b. Versuche mit CCl_4

1. Darstellung von $(C_5H_5)_3Cr_2Cl_3$

8.51 g (0.0467 Mol) $Cr(C_5H_5)_2$ werden in einem 150-ml-Dreihalskolben mit Rührer, N_2 -Aufsatz und Tropftrichter in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst. Unter Rühren und Kühlen mit einem Wasserbad werden sehr langsam 4.50 ml (7.18 g; 0.0467 Mol) CCl_4 zugetropft, wobei sich ohne die Kühlung die Mischung bis zum Sieden erhitzen würde. Danach rührt man noch 2 Stdn. weiter, filtriert den grünen Niederschlag über einer G4-Fritte ab und verwirft die grünbraune Mutterlauge. Man kann gegebenenfalls aus ihr noch beachtliche Mengen $C_5H_5CrCl_2 \cdot OC_4H_8$ gewinnen (siehe b 2). Der Niederschlag wird zweimal mit je 10 ml kaltem Tetrahydrofuran, dann mit n-Pentan gewaschen und im HV getrocknet.

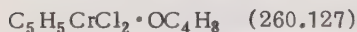


Ber.: C 44.41 H 3.37 Cr 25.64 Cl 26.22%

Gef.: C 43.85 H 4.04 Cr 25.30 Cl 25.80%

2. Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrCl}_2 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$

Ein Teil der grünen Substanz (s. unter b 1) wird auf einer Fritte mit etwa 15 ml Tetrahydrofuran versetzt. Man erhitzt mit einem Fön zum Sieden und saugt die blaue Lösung in ein untergesetztes Schlenkrohr, das unter leichtem Unterdruck steht, ab. Man wiederholt diese Operation, solange sich noch blaue Substanz löst, und bricht ab, sobald die Tetrahydrofuran-Lösung grünlich wird. Aus der blauen Lösung scheiden sich in der Kälte feine dunkelblaue Kristallnadeln aus, die auf einer Fritte gesammelt, mit n-Pentan sauber gewaschen und dann getrocknet werden.

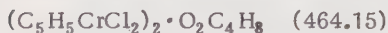


Ber.: C 41.56 H 5.04 Cr 19.99 O 6.15 Cl 27.26%

Gef.: C 41.97 H 5.10 Cr 19.80 O 6.10 Cl 27.50%

3. Darstellung von $(\text{C}_5\text{H}_5\text{CrCl}_2)_2 \cdot \text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8$

In der gleichen Weise, wie bei der Tetrahydrofuran-Verbindung beschrieben, wird das grüne Ausgangsprodukt mit Dioxan in der Siedehitze (100.8°) ausgezogen, bis die tiefblaue Farbe der abgezogenen Lösung nachlässt. Diese wird dann bis auf wenige Milliliter eingeeengt, so dass sich gerade die ersten Kristalle abzuscheiden beginnen. Dann wird durch kurzes Erwärmen wieder eine völlige Lösung erreicht und zum langsamen Abkühlen stengelassen. Die Kristallisation wird darauf durch Abkühlen bis an den Festpunkt des Dioxans ($+11^\circ$) vervollständigt. Man saugt die Mutterlauge ab, wäscht mit n-Pentan und trocknet 2 Stdn. im HV.



Ber. C 36.23 H 3.91

Gef.: C 36.30 H 3.97

4. Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrCl}_2$

1 g $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrCl}_2 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$ wird in einem Schlenkrohr 18 Stdn. lang bei $75-80^\circ$ dem Hochvakuum ausgesetzt. In einer zwischengeschalteten, mit flüssiger Luft gekühlten Falle lässt sich das langsam abspaltende Tetrahydrofuran abfangen und qualitativ identifizieren. Die schillernd blaue kristalline Ausgangssubstanz geht dabei allmählich in ein grünblaues amorphes Pulver über, die Ausbeute ist annähernd

quantitativ. Eine Reinigung ist nicht mehr notwendig. Lediglich für extrem feucht-tigkeitsfreies Schutzgas muss gesorgt werden. Dazu ist vor jedes Gefäß mit $C_5H_5CrCl_2$ in die N_2 -Zuleitung eine Trockenfalle mit P_2O_5 einzuschalten.

$C_5H_5CrCl_2$ (188.02)

Ber.: C 31.94 H 2.68 Cr 27.66 Cl 37.72%

Gef.: C 31.63 H 2.83 Cr 27.40 Cl 37.95%

5. Darstellung von $C_5H_5CrCl_2 \cdot OH_2$

In einem gut gedichteten Schlenkrohr wird zu einer gewogenen Menge $C_5H_5CrCl_2$ die für ein Molverhältnis von 1:1 berechnete H_2O -Menge gegeben, die in eine Kapillare eingesogen wird, welche man innen am Hals des Schlenkrohrs mit Klebstoff befestigt. Dann bringt man das fest verschlossene Gefäß in siedendes Wasser, so dass es ganz bedeckt ist, und lässt mindestens 5 Stdn. bei 100° die Reaktion ablaufen.

$C_5H_5CrCl_2 \cdot OH_2$ (206.04)

Ber.: C 29.15 H 3.43%

Gef.: C 28.87 H 3.49%

c. Versuche mit Pyridiniumperhalogeniden

1. Darstellung von $C_5H_5CrBr_2 \cdot NC_5H_5$

In einem 150-ml-Dreihalskolben, der mit Rührmagnet, Tropftrichter und Stickstoffansatz ausgestattet ist, werden 1.88 g (0.0103 Mol) $Cr(C_5H_5)_2$ in 75 ml abs. Benzol gelöst. Im Tropftrichter werden zu 25 ml Tetrahydrofuran 3.31 g (0.0103 Mol) Pyridiniumperbromid (49, 50) gegeben - dies entspricht einem Molverhältnis der Komponenten von 1:1 -, die durch Erwärmen mit einem Fön völlig gelöst werden. Unter Rühren wird nun diese Lösung langsam so zur $Cr(C_5H_5)_2$ -Lösung getropft, dass keine Tropfen direkt an die Kolbenwand fallen. So kann eine vorzeitige Abscheidung von Reaktionsprodukten vermieden werden. Während der Umsetzung muss der entstehende Überdruck von Zeit zu Zeit über den N_2 -Ansatz ausgeglichen werden. Nach beendeter Zugabe lässt man die blaue, durch einen dunklen Niederschlag getrübe Lösung am besten über Nacht weiter-rühren. Anschliessend filtrierte man den dunkelblau-schwarzen Niederschlag über einer G4-Fritte ab und wäscht ihn vor der Weiterreinigung mit n-Pentan, bis dieses farblos durchläuft. Die abfiltrierte, schmutzig blaugrüne Lösung wird verworfen, da sich kein reines Produkt mehr aus ihr isolieren lässt.

Der Niederschlag wird mit insgesamt 250 ml Tetrahydrofuran ausgezogen. Dazu gibt man kleine Portionen von etwa 25 ml des Lösungsmittels auf die Fritte, erhitzt mit einem Fön bis zum Sieden und filtriert die entstehende tief blau-violette Lösung mit Hilfe von leichtem Unterdruck in ein unterstehendes Schlenkrohr von 250 ml Fassungsvermögen. Nach der 10. Wiederholung wird sich in der Regel alle gefärbte Substanz gelöst haben und das Solvens farblos durchlaufen. Je langsamer die Abkühlung der abfiltrierten Tetrahydrofuran-Lösungen erfolgt, desto schöner und reiner ausgebildete Kristallnadeln werden erhalten. Nach mehreren Stunden, am besten nach Stehen über Nacht, werden diese über eine G3-Fritte von der Mutterlauge befreit, aus der sich nach Einengen eine zweite Fraktion gewinnen lässt. Die erste Fraktion wird mit n-Pentan kurz gewaschen und darauf im HV 3 Stunden getrocknet. Die Ausbeute der in den meisten Fällen schon analysenreinen Substanz beträgt $0.94\text{ g} = 25.6\%$ der Theorie, bezogen auf $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Etwa die gleiche Menge lässt sich aus der zweiten Fraktion erhalten.

Die dunkel blau-violetten Nadeln werden zur Sicherheit unter N_2 aufbewahrt.

$\text{C}_5\text{H}_5\text{CrBr}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$ (356.04)

Ber.: C 33.74 H 2.83 Cr 14.61 N 3.94 Br 44.89%

Gef.: C 33.8 H 2.9 Cr 15.0 N 4.0 Br 43.8 %

Molgewicht nach Campher-Methode: 385.

2. Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrI}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$

Analog IV c 1 erfolgt die Umsetzung von 3.71 g (0.0203 Mol) $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in 50 ml Benzol mit 0.35 g (0.0203 Mol) Pyridiniumperjodid (49, 73) in 75 ml Diäthyläther. Die entstehende tiefgrüne Lösung mit dunklem Niederschlag wird über Nacht gerührt. Dann filtriert man über eine G3-Fritte. Aus der grünen Mutterlauge kann durch Einengen auf ungefähr 75 ml eine erste Fraktion des Jodids gewonnen werden. Reineres Produkt erhält man jedoch, wenn man den mit Benzol gewaschenen Rückstand auf der Fritte mit etwa 200 ml heissem Tetrahydrofuran nach und nach auszieht. Aus der kalten dunkelgrünen Lösung scheiden sich blaugüne, fast schwarz schillernde Kristalle ab. Nach dem Abfiltrieren kann man aus der verbleibenden Lösung eine dritte Fraktion isolieren. Die Kristalle werden mit wenig Benzol, dann mit n-Pentan bis zur Farblosigkeit des durchlaufenden Solvens gewaschen, im Wasserstrahlvakuum 2-3 Stdn. getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt. Eventuell müssen die Reinigungsschritte bis zur Analysenreinheit der Verbindung noch 1-2mal wiederholt werden.

$\text{C}_5\text{H}_5\text{CrI}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$ (450.028)

Ber.: C 26.69 H 2.24 N 3.11%

Gef.: C 26.53 H 2.42 N 3.17%

d. Reaktion mit Allylhalogeniden

1. Darstellung von $C_5H_5CrBr_2$

In einem 100-ml-Zweihalskolben mit N_2 -Ansatz und Rückflusskühler wird 1 g (0.0055 Mol) $Cr(C_5H_5)_2$ mit 10 ml Allylbromid - einem grossen Überschuss - versetzt und die Mischung einige Minuten zum Sieden erhitzt. Dabei färbt sich die Lösung tiefblau. Nach Abziehen des Flüchtigen hinterbleibt ein schmieriger blauer Rückstand, der mit Benzol aufgenommen und filtriert wird. Beim Einengen auf etwa 5 ml fällt aus der Lösung ein hellblauer Niederschlag aus, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird.

$C_5H_5CrBr_2$ (276.937)

Ber.: C 21.69 H 1.82%

Gef.: C 22.50 H 2.25%

2. Darstellung von $[Cr(C_5H_5)_2]J$

2.77 g (0.0152 Mol) $Cr(C_5H_5)_2$ werden in einem 150-ml-Dreihalskolben, der mit Stickstoffansatz, Rührer und Tropftrichter ausgestattet ist, in etwa 50 ml Benzol gelöst. Anschliessend gibt man aus dem Trichter 1.38 ml (2.55 g; 0.0152 Mol) Allyljodid tropfenweise unter Rühren zu. Sofort beginnt sich ein dicker, gelber Niederschlag aus der braun werdenden Lösung abzuscheiden. Nach beendeter Zugabe wird zur Vollendung der Umsetzung am besten über Nacht weitergerührt. Wegen der extremen Luftempfindlichkeit von Lösung und Niederschlag ist dabei auf besonders gute Dichtheit aller Schliffe und Hähne zu achten. Die Anbringung eines Hg-Überdruckventils ist zweckmässig. Der kräftig gelbe Niederschlag wird anschliessend auf einer G3-Fritte sorgfältig von der braun-grünen Lösung befreit, ehe er zuerst zweimal mit je 10 ml Benzol, dann mit n-Pentan, bis dieses farblos bleibt, gewaschen wird. Man trocknet mehrere Stunden im HV. Die pulverige, pyrophore ockerfarbene Substanz wird unter Stickstoff aufbewahrt. Die Ausbeute ist praktisch quantitativ (vgl. C IV a 3).

$[Cr(C_5H_5)_2]J$ (309.11)

Ber.: C 38.86 H 3.26 Cr 16.84 J 41.06%

Gef.: C 38.83 H 3.36 Cr 16.93 J 40.70%

α . Darstellung von $[Cr(C_5H_5)_2][B(C_6H_5)_4]$

Zur Charakterisierung des im $[Cr(C_5H_5)_2]J$ vorliegenden $[(C_5H_5)_2Cr]^+$ -Kations wird eine Lösung dieses Komplexes in N_2 -gesättigtem Wasser, die nur kurzzeitig unzersetzt beständig ist, mit einer Lösung von Natriumtetraphenylborat im

gleichen Solvens versetzt. Sofort fällt ein gelblicher Niederschlag aus, der rasch auf einer G3-Fritte von der nun grün-bläulichen Lösung abgetrennt und mit sauerstofffreiem Wasser gründlich gewaschen wird. Man trocknet den pulvrigen, hellgelben Rückstand mindestens 10 Stdn. im Vakuum einer Ölpumpe.



Ber.: C 81.44 H 6.03%

Gef.: C 81.34 H 6.33%

β. Darstellung von $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$

Auf die gleiche Weise wurde das $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -Kation auch mit der wässrigen Lösung von $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ gefällt. Der flockige, gelbliche Niederschlag wird unter N_2 abfiltriert und mindestens 10 Stdn. im Vakuum einer Ölpumpe getrocknet.



Ber.: C 33.59 H 3.22 N 16.78%

Gef.: C 33.68 H 3.32 N 16.13%

V. Umsetzungen mit Hilfe von UV-Licht

a. Versuche zum Austausch von CO-Gruppen in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$

1. Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_4\text{H}_7(\text{CO})_2$

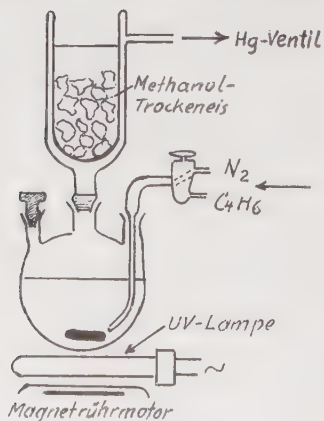


Abb. 12

Für die folgenden Versuche der Umsetzungen mit Butadien (1, 3), Cyclopentadien und Äthylen wird die in der Abb. 12 gezeigte Apparat verwendet.

Der 250-ml-Dreihalskolben trägt einen mit Methanol/Trockeneis beschickten Kühlturm, an dessen Gasableitungsrohr ein Hg-Überdruckventil angebracht ist. Eine der seitlichen Öffnungen des Kolbens dient zur Einbringung von Lösungsmitteln und festen Reaktionskomponenten. Sie wird durch einen Glasstopfen verschlossen. Die andere ist mit

einem tief in die Reaktionslösung eintauchenden Rohr mit Zweiweghahn versehen, durch das man wahlweise Butadien oder Stickstoff einleiten kann. Für kräftige Durchmischung sorgt ein Magnetrührer. Zwischen diesem und dem Kolben ist möglichst eng eine stabförmige UV-Quarzlampe (74) eingepasst.

3,2 g (0,0157 Mol) $C_5H_5Cr(CO)_3H$ werden in 50 ml absolutem n-Hexan gelöst. Man kondensiert dann etwa 20 ml Butadien ein und bestrahlt 8 Stdn. mit UV-Licht. Die anfänglich klare gelb-grüne Lösung nimmt allmählich einen schmutzig grün-braunen Farbton an und wird trübe. Die CO-Entwicklung kann während der Reaktion am Hg-Ventil beobachtet werden. Durch die von der UV-Lampe entwickelte Wärme kommt die Lösung zum schwachen Sieden am Rückfluss. Das Lösungsmittel wird nun bei Raumtemperatur abgezogen. Die anschliessende Hochvakuumsublimation des trockenen Rückstandes bei einer Badtemperatur bis zu 60° ergibt 10-15 mg gelb-oranger Kristalle, die nach Reinigung durch Resublimation bei $117-119^\circ$ schmelzen. Die Identifizierung erfolgte durch Bestimmung des Mischschmelzpunktes mit der direkt aus der dimeren Chromverbindung erhaltenen Substanz (55) und durch Vergleich beider IR-Spektren. Bei höherer Sublimationstemperatur erscheint als Hauptprodukt bei den angewandten Reaktionsbedingungen dimeres $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$.

2. Versuch der Darstellung von $C_5H_6Cr(C_2H_4)_2(CO)_2$

Die für die Reaktionen mit Butadien benützte Apparatur fand auch hier Verwendung, nur war der Kühlturm durch einen Rückflusskühler mit Hg-Ventil ersetzt, der das Lösungsmittel kondensierte.

1,74 g (0,0086 Mol) $C_5H_5Cr(CO)_3H$ wurden in 50 ml n-Pentan gelöst. Unter Rühren und Einleiten von Äthylen wird die gelb-grüne Lösung 6 Stdn. mit UV-Licht bestrahlt, wobei sie sich zum Sieden ($36,2^\circ$ = Siedepunkt von n-Pentan) erwärmt. Die Farbe der Lösung schlägt allmählich nach dunkelgrün um. Nach Abzug des Lösungsmittels liess sich allein dimeres $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$, jedoch weder das Ausgangsmaterial, noch eine äthylenhaltige Verbindung im HV sublimieren.

b. Versuche zum Austausch von CO-Gruppen in $C_5H_5CrC_5H_7(CO)_2$

1. Versuch zur Darstellung von $C_5H_5CrC_5H_7(C_5H_6)$

In einem 100-ml-Zweihalskolben mit Rückflusskühler nebst Hg-Ventil und Stickstoffaufsatz wurden 200 mg $C_5H_5CrC_5H_7(CO)_2$ in 50 ml Cyclopentadien, das frisch destilliert worden war, in der in Abb. 12 beschriebenen Anordnung ohne Kühlturm, aber mit Rückflusskühler mit einer UV-Lampe bestrahlt. Dabei erhitze sich die gelbe Lösung zum Sieden. Nach 4 Stunden hatte sich die klare

Lösung getrübt und nach grün verfärbt. Nach Abzug des Lösungsmittels liess sich durch Sublimation im HV bei einer Temperatur von 70-90° der grössere Teil des Ausgangsproduktes isolieren, der Rest war auch bei Temperaturen bis 200° nicht flüchtig.

2. Versuch zur Darstellung von $C_5H_5CrC_5H_7(C_4H_6)$

In der unter V a 1 beschriebenen Apparatur wurden 500 mg $C_5H_5CrC_5H_7(CO)_2$ in 50 ml n-Hexan gelöst und, nachdem etwa 15 ml Butadien einkondensiert waren, 8 Stunden mit einer UV-Lampe bestrahlt. Dabei erwärmte sich die Reaktionslösung höchstens auf +10°C. Durch einen Magnetrührer wurde für dauernde Durchmischung gesorgt. Ausser einer Trübung war keine Veränderung der gelben Lösung zu beobachten. Nach dem allmählichen Abdampfen des Butadiens wurde das Lösungsmittel mit der Wasserstrahlpumpe abgezogen und der trockene Rückstand der Sublimation im HV unterworfen. Dabei wurde wie beim letzten Versuch ein Teil des Ausgangsproduktes wiedergewonnen, jedoch auch bei Temperaturen bis 250° kein butadienhaltiges Produkt isoliert.

c. Umsetzungen zur Ringerweiterung

1. Versuch an $Cr(C_6H_6)_2$

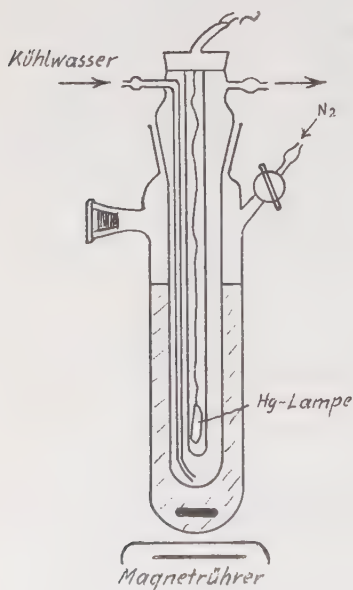


Abb. 13

In nebenstehender Apparatur (Abb. 13) wurden einer Lösung von 5.7 g (0.027 Mol) $Cr(C_6H_6)_2$ in 150 ml Cyclohexan 11.51 ml (12.50 g; 0.110 Mol) Diazoessigsäureäthylester, $N_2CHCOOC_2H_5$, und 4.87 ml (4.28 g; 0.054 Mol) Benzol (Molverhältnis 1:4:2) zugesetzt. Ein Teil des $Cr(C_6H_6)_2$ lag zu Beginn der Umsetzung als Festkörper am Boden des Gefässes und löste sich erst im Laufe der folgenden, 15stündigen Bestrahlung. Es wurde mit einem Magnetrührer ständig durchmischt. Nach Beendigung der Stickstoff-Entwicklung wurde das Lösungsmittel vollständig abgezogen und der feste Rückstand sublimiert. Als einziges Produkt wurde $Cr(C_6H_6)_2$ zurückerhalten.

2. Versuch an $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$

In der gleichen Apparatur wurden 1.1 g (0.006 Mol) $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in 200 ml Cyclohexan unter Rühren gelöst und mit der 3-4fachen stöchiometrisch berechneten Menge Diazomethan CH_2N_2 - gewonnen aus 2g Nitrosomethylharnstoff durch Freisetzen mit konzentrierter Kalilauge und Aufnehmen in insgesamt etwa 50 ml Cyclohexan - versetzt. Dann begann die 20stündige Belichtung, nach der die Stickstoffentwicklung völlig aufgehört hatte. Das Lösungsmittel wurde von der getriebenen, sonst äusserlich unveränderten Reaktionsmischung abgezogen und der verbleibende Rückstand der Sublimation im HV unterworfen. Ausser etwa der Hälfte des eingesetzten $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ liess sich selbst durch Steigerung der Temperatur auf 400° kein weiteres Produkt sublimieren.

VI. Experimentelles zur Röntgenabsorptionskanten-Messung an luftempfindlichen Aromaten-Komplexen

Alle technischen Einrichtungen finden sich in der angegebenen Literatur (63-65) beschrieben. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit ist nur die besondere Vorbereitung der Proben erwähnenswert. Da es sich fast durchweg um luft- und hydrolyseempfindliche Substanzen handelte, mussten sie unter Stickstoff abgefüllt und vermessen werden. Es wurden Spezialglasröhrchen (75) mit geringer Eigenabsorption von 0.3-1.0 mm Durchmesser und 1/100 mm Wandstärke verwendet, die paarweise (um einer Verzögerung der Messung beim Bruch eines Röhrchens vorzubeugen) an einem Abfüllaufsatz (Abb. 14) angeschmolzen wurden.

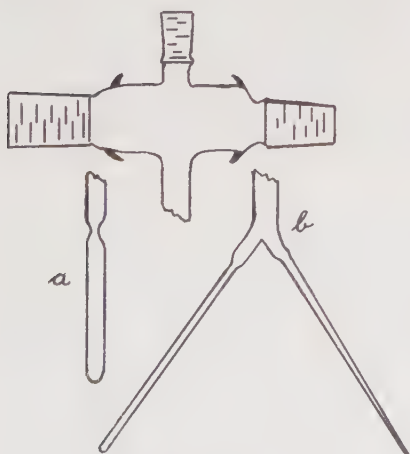


Abb. 14

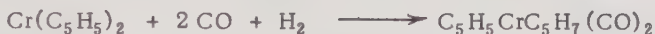
Der Aufsatz wird auf das Vorratschlenkrohr, das die Substanz enthält und von N_2 durchströmt wird, gesetzt. Dann bricht man vorsichtig die verschlossenen Enden der Absorptionsröhrchen ab und lässt ungefähr 20 Minuten N_2 durch sie und den Hülseaufsatz der Abfüllvorrichtung strömen. Erfahrungsgemäss ist dann alle Luft verdrängt. Mit einer Sparflamme verschliesst man die Röhrchen wieder und taucht die Enden etwa 0,5 cm in farblosen, schnelltrocknenden Lack, um mögliche Spannungshaarisse zu verschliessen. Da bei den hauptsächlich

verwendeten 0.5-mm-Röhrchen die relativ grosse Schichtdicke einen schlechten Kontrast und geringe Intensität bei der Messung verursacht, muss den meisten Substanzen vor dem Einfüllen zur Verdünnung ein möglichst inaktives, absorptionsarmes Medium zugemischt werden. Versuche mit dem gemahlenen Spezialglas des Röhrchenmaterials selbst, sowie mit einem dem bekannten Lindemannglas (76) ähnlichen Lithium-Bor-Glas ergaben zu hohe Eigenabsorption dieser Verdünnungsmittel. Erst feingemahlenes Kunstharz liess sich verwenden. Die besten Ergebnisse wurden bei einem ungefähren Mischungsverhältnis Substanz : Harz = 2 : 1 erzielt. Das Harz muss vor dem Vermischen sorgfältig getrocknet und am Hochvakuum luftfrei gemacht worden sein. Es wird dann im N_2 -Gegenstrom in den um 180° gedrehten Abfüllaufsatz gegeben und sehr sorgsam mit der erforderlichen Substanzmenge verrieben. Die Röhrchen werden nacheinander, unter leichtem Klopfen am oberen, stabilen Teil, etwa 4-5 cm mit Substanz gefüllt, so dass möglichst wenig an den Wänden hängen bleibt, und mit einer scharfen Sparflamme 1-1.5 cm über der Substanz schnell abgeschmolzen. Auch diese Abschmelzungen werden zur Sicherheit in farblosen Lack getaucht. Nach dem Abtrocknen des Lackes sind die Röhrchen zur Messung fertig.

D. Zusammenfassung

Acylierungsversuche mittels der Friedel-Crafts-Reaktion an $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$ blieben trotz weiter Variierung der Bedingungen erfolglos. Die Vermutung liegt nahe, dass die durch die π -Elektronen bewirkte Bindung der Fünfringe an das zentrale Metall bereits zu stark geschwächt ist.

Durch Umsetzung von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit CO und H_2 unter Druck bei 65-68° liess sich neben schon früher aufgefundenem $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$ gelbes $\text{CrC}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ fassen, das in einer Nebenreaktion entsteht. IR- und NMR-Untersuchungen zeigen, dass nach



sich bildendes Cyclopentadienyl-cyclopentenyl-chrom(II)-dicarbonyl darin vorliegt und nicht, wie ursprünglich angenommen, Di-cyclopentadien-chrom(0)-dicarbonyl, welches gleiche Bruttozusammensetzung aufweisen würde. Der diamagnetische Aromaten-"en-yl"-Komplex des Chroms schmilzt bei 73-74°, sublimiert im HV bei 50-70°, löst sich sehr gut in polaren organischen Medien und zeigt in Benzol bei 25° ein Dipolmoment von 3,49 Debye. Er schliesst sich in Intensitäten und Lage der Protonensignale völlig $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_7$ an. Die Verbindung wird als Durchdringungskomplex mit siebenbindigem Chrom(II) und cis-ständigen CO-Liganden aufgefasst.

Aus dem gleichen Reaktionsgemisch lässt sich weiterhin eine zwei- oder mehrkernige Verbindung ganz ähnlicher Bruttozusammensetzung in äusserst geringer Ausbeute als gelbe, diamagnetische, auch in polaren Medien fast unlösliche Substanz isolieren, die bei 180-210° unter Verlusten sublimierbar ist und in ihrem IR-Spektrum sich weitgehend der monomeren Verbindung anschliesst. Es lassen sich endständiges CO, Brücken-CO-Gruppen und C_5H_5 -Ringe eindeutig nachweisen.

Das Vorhandensein weiterer Reaktionsnebenprodukte, darunter eines sehr labilen $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{CrCO}$, konnte wahrscheinlich gemacht werden.

Die Umsetzung der Dicyclopentadienyle des V, Cr und Mn mit elementarem Sauerstoff bestätigte erstmals die Existenz definierter Oxydationszwischenprodukte von $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, während aus $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ neben pyrophoren, unlöslichen Niederschlägen nur stark gefärbte, aber metallfreie Endsubstanzen zu erhalten waren. Es wurden zwei Vanadin-Verbindungen isoliert. Beim Umsatz von $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit Sauerstoff im Molverhältnis 1:0.5 fiel ein polymeres, schwarz-braunes $[\text{C}_5\text{H}_5\text{VO}]_x$ an. Die Molekülgrösse konnte wegen seiner ausserordentlich

schlechten Löslichkeit in organischen Medien nicht bestimmt werden. IR-spektrometrisch waren jedoch V-O-V-Gruppierungen und symmetrische Fünfringe eindeutig nachzuweisen. Ebenso zeigte ein Debyeogramm das Vorliegen eines einheitlichen Kristallgitters an. Es wurde ein schwacher Paramagnetismus gemessen. Die Dichte konnte zu 1.751 g/cm^3 bestimmt werden.

Bei Umsatz von $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit grösseren Mengen Sauerstoff fällt ein tiefbraunes Reaktionsprodukt der ungefähren Zusammensetzung " $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{V}_2\text{O}_5$ " an. Dabei wird im Verhältnis etwas über 1 Mol O_2 aufgenommen. Die pulverige Substanz ist völlig unlöslich in organischen Medien. In Wasser und Alkoholen tritt Zersetzung ein. Das IR-Spektrum macht das Vorliegen von C_5H_5 -Ringen wahrscheinlich und deutet sicher auf V-O-V- und V=O-Gruppierungen im Molekelverband hin. Auch hier hat man mit einem polymeren, eventuell kettenförmigen Aufbau der Substanz zu rechnen.

Bei der partiellen Oxydation von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit Sauerstoff im Verhältnis 1:0.5 in organischen Lösungsmitteln wurde ein neuartiges, tetrameres Cyclopentadienylchrom-oxid, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrO}]_4$, das einen überraschenden Achtring-Verbindungstyp darstellt, isoliert. Der Komplex sublimiert im Hochvakuum bei $240\text{--}300^\circ$ aus der getrockneten Reaktionsmischung und wird durch Umkristallisieren aus Benzol in Form von blau-violetten Nadeln mit einem Zersetzungspunkt über 250° rein erhalten. Die hohe Symmetrie der Verbindung zeigt sich im Dipolmoment Null, es liegt Antiferromagnetismus vor. IR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen das Vorliegen eines gewellten Achtringes mit alternierenden " $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}$ "- und "O"-Gliedern.

Versuche zur hydrierenden Spaltung führten nicht zur Isolierung definierter Produkte. In organischen Medien ist die Verbindung durchweg gut löslich. In Wasser tritt augenblicklich Zersetzung zu einer blauen Lösung ein, aus der sich mit $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ein " $\text{C}_5\text{H}_5\text{HgOHgC}_5\text{H}_5$ " fällen lässt. Umsetzungen von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit Schwefel ergaben einen polymeren Komplex der Bruttoformel $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrS}]_y$, der nach dem IR-Spektrum völlige Ähnlichkeit mit $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrO}]_4$ aufweist. Doch ist auf Grund der Unlöslichkeit in den meisten organischen Medien bei ihm eine vielgliedrige Ring- oder Ketten-Struktur anzunehmen. Auch nach dem Debyeogramm ist die Kristallstruktur beider Verbindungen nicht identisch. Die Dichte wurde zu 1.919 g/cm^3 bestimmt.

Die entsprechende, ebenfalls polymere Selen-Verbindung konnte in sehr geringer Ausbeute durch Umsetzung von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit einem Unterschuss an Selen durch Schmelzen im Bombenrohr bei 340° und anschliessende Sublimation erhalten werden. Die Analyse deutet annähernd auf die Zusammensetzung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrSe}]_2$ hin, das IR-Spektrum stimmt weitgehend mit den beiden obigen Strukturen überein. Völlige Unlöslichkeit in üblichen Medien verhinderte die eingehendere Untersuchung.

Abschliessend konnte auch die Existenz eines $\{C_5H_5CrTe\}$ wahrscheinlich gemacht werden, das in reiner Form nur schwer zugänglich sein wird, da bisher keine Möglichkeit der Abtrennung von Tellur aufgefunden wurde.

Ausgedehnte Versuche wurden sodann zur Halogenierung von $Cr(C_5H_5)_2$ unter den verschiedensten Bedingungen unternommen. Mit den freien Halogenen ergab sich kein gesicherter Erfolg. Man erhielt grüne, pyrophore und unlösliche Produkte, die auf Grund dieser Eigenschaften nicht rein isoliert werden konnten. Sie weisen die ungefähre Zusammensetzung $(C_5H_5)_3Cr_2X_2$ ($X = Cl, Br, I$) auf.

Dagegen liess sich durch Umsetzung von $Cr(C_5H_5)_2$ mit CCl_4 eine grüne, luft- und hydrolyseempfindliche Substanz der Bruttoformel $(C_5H_5)_3Cr_2Cl_3$ gewinnen, deren salzartiger Aufbau als zweikerniger Komplex der Form $[Cr(C_5H_5)_2]^+ [C_5H_5CrCl_3]^-$ durch verschiedene Reaktionen gut bestätigt scheint. So lassen sich mit Lösungsmitteln, die Donatoreigenschaften besitzen, wie Tetrahydrofuran, Dioxan und Diäthyläther, $C_5H_5CrCl_2$ -Bruchstücke herauslösen und als " $C_5H_5CrCl_2 \cdot Donor$ "-Typen stabilisieren, während in einer wässrigen Lösung $[Cr(C_5H_5)_2]^+$ -Kationen mit Tetraphenylborat und Reinecke-Salz als gelbe Pulver fällbar und Chlorid-Anionen nachweisbar sind. Die Verbindung zeigt einen sehr starken Paramagnetismus und löst sich nur unter Zersetzung in polaren Medien. Man kann aus ihr mit heissem Tetrahydrofuran oder anderen polaren Agenzien Komplexe isolieren, die eine Lösungsmittelmolekel als Donator neben einem Cyclopentadienyl-Ring und zwei Halogenen als Liganden enthalten. So ist z.B. Cyclopentadienyl-chrom(III)-tetrahydrofuran-dichlorid, $C_5H_5CrCl_2 \cdot OC_4H_8$, eine tiefblaue, kristalline, wenig luftempfindliche Substanz, die sich bei $80-90^\circ$ ohne Schmelzen zersetzt. Sie weist ein magnetisches Moment von (4.0 ± 0.18) Bohrschen Magnetonen auf, entsprechend drei unpaaren Elektronen, wie sie für einen sechsbindigen Komplex des Chrom(III) zu fordern sind. Der symmetrisierte Fünfring und das komplex gebundene Tetrahydrofuran konnten IR-spektrometrisch nachgewiesen werden. Analoge Verbindungen mit Brom- und Jod-Liganden liessen sich diesem Komplex an die Seite stellen.

Dioxan ist in der Lage, mit beiden Sauerstoffatomen die Koordinationslücke an je einem $C_5H_5CrCl_2$ -Fragment abzusättigen. Es entsteht ein ebenfalls blaues Bis-(cyclopentadienyl-chrom(III)-dichlorid)-dioxan, $(C_5H_5CrCl_2)_2 \cdot O_2C_4H_8$, das sich in seinem Verhalten ganz der Tetrahydrofuran-Verbindung anschliesst. Beide sind in polaren Solvenzien mässig löslich.

Man gelangt ferner zu sechsbindigen Cr(III)-Komplextypen mit Halogenliganden, wenn $Cr(C_5H_5)_2$ mit Pyridiniumperhalogeniden im Molverhältnis 1:1 umgesetzt wird. Es liessen sich in guten Ausbeuten ein blaues, nicht flüchtiges, gegen Luft recht beständiges Cyclopentadienyl-chrom(III)-pyridin-dibromid, das ein magnetisches Moment von 3.79 B.M., entsprechend drei unpaaren Elektronen, aufweist,

und ein blaugrünes Cyclopentadienyl-chrom(III)-pyridin-dijodid mit ganz ähnlichen Eigenschaften isolieren. Pyridin und symmetrische Fünfringe konnten IR-spektrometrisch identifiziert werden. Die Komplexe sind auf verschiedene Weise zugänglich.

Als letztes wurden die Allylhalogenide in ihrer Wirksamkeit als Halogenierungsmittel gegenüber $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ untersucht. Während Allylchlorid keine Reaktion zeigte, liess sich mit Allylbromid unter Abspaltung eines Fünfringes gleichzeitig auf anderem Wege dargestelltes Cyclopentadienyl-chrom(III)-dibromid, $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrBr}_2$, erhalten. Allyljodid erwies sich als ein so mildes Oxydations- und Halogenierungsmittel, dass mit ihm keine Ringabspaltung erfolgte, sondern quantitativ reinstes Di-cyclopentadienyl-chrom(III)-jodid, $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{J}$, gewonnen werden konnte. Es ist eine ockergelbe, äusserst pyrophore, unlösliche Substanz. Die magnetische Untersuchung ergab erwartungsgemäss drei unpaare Elektronen. In der kurzzeitig beständigen wässrigen Lösung liess sich braunes Di-cyclopentadienyl-chrom-Kation mit Kalignost und Reinecke-Salz fällen und identifizieren, Jodid-Anion war als AgJ nachzuweisen. Mit Metallpulvern, wie Zink oder Kupfer gelang die Reduktion von $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{J}$ zum Di-cyclopentadienyl-chrom in 30% Ausbeute bei 170-180° im HV. Dadurch dürfte der Bau der Verbindung besonders eindeutig belegt sein. Das Kation zeigt durch sein IR-Spektrum überzeugend, dass π -gebundene Ringe vorliegen.

Zur Klärung der bei der Umsetzung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ mit Allylhalogeniden erhaltenen Zwischenstufe der $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrX}_2$ -Typen konnte die Abspaltung von Tetrahydrofuran aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrCl}_2 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$ beitragen. Auf diese Weise wurde bei Temperaturen von 170-180° im Hochvakuum analysenreines, blaugrünes, in starkem Masse luft- und hydrolyseempfindliches Cyclopentadienyl-chrom(III)-dichlorid, $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrCl}_2$, erhalten. Weitere Behandlung unter den angegebenen Bedingungen veränderte die Substanz nicht. Mit polaren Lösungsmitteln wird das nur fünfbindige Zentralmetall zur Oktaeder-Konfiguration abgesättigt. So lässt sich die Tetrahydrofuran-Verbindung quantitativ wiedergewinnen. Der naheliegende Gedanke, die restliche Koordinationsstelle mit Wasser als Donatormolekel zu besetzen, liess sich ebenfalls verwirklichen. Bei stöchiometrischer Wasser-Zugabe wurde ein tiefblaues amorphes Pulver erhalten, das charakteristische OH-Frequenzen im IR-Spektrum zeigte. Vergleiche mit den Spektren anderer Hydrat-Verbindungen bestätigten das Vorliegen von komplex gebundenem Wasser. Bei Temperaturen von etwa 40° wird dieses jedoch wieder abgegeben. Ein Überschuss an Wasser zerstört den Komplex.

Als Ergebnis dieser Versuche ist festzustellen: Ein Ring im Di-cyclopentadienyl-chrom ist durch halogenierende Agenzien leicht abzuspalten. Dabei bilden sich bei Vorliegen geeigneter Liganden bevorzugt 6bindige Cr(III)-Komplexe aus, die neben einem nach unserer Auffassung dreifach bindenden symmetrisierten Fünfring zwei Halogene und einen weitgehend variablen Liganden enthalten.

Dieser Anordnung scheint die blaue Farbe, die bei allen derartigen Verbindungen beobachtet wurde, zu entsprechen. Auch die blauen Lösungen, zu denen $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in Mineralsaurem Medium und in halogensubstituierten Kohlenwasserstoffen reagiert, werden damit nun einer Deutung zugänglich.

Austauschversuche von Carbonyl-Gruppen im $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$ gegen Butadien unter UV-Bestrahlung führten zu bereits bekanntem Cyclopentadienyl-chrom-crotyl-dicarbonyl, $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_4\text{H}_7(\text{CO})_2$, das wohl über die Zwischenstufe des durch Dimerisierung gebildeten dimeren Cyclopentadienyl-chrom-tricarbonyls entsteht. Analoge Substitutionsversuche von CO durch Äthylen an $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$ schlugen jedoch fehl, ebenso solche an $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_5\text{H}_7(\text{CO})_2$ gegen Cyclopentadien und Butadien. Auch Ringerweiterungsversuche an $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit Diazoverbindungen unter UV-Bestrahlung brachten keinen Erfolg.

Untersuchungen der Feinstruktur der Röntgen-K-Absorptionskanten einiger Chrom-Komplexe sollten einen Beitrag zur Strukturaufklärung liefern. Sie liessen jedoch bei $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrO}]_4$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrS}]_y$ in Einklang mit anderen Messungen vorerst nur den Schluss zu, dass die Molekelgestalten beider Verbindungen nicht gleich sind. Für die Vermessung der luftempfindlichen Substanzen wurden dabei neue Wege beschritten.

Literaturverzeichnis

- 1) T.J.Kealy and P.L.Pauson, *Nature* 168, 1039 (1951)
S.A.Miller, J.A.Tebboth and J.F.Tremaine, *J.Chem.Soc. (London)* 632 (1952)
- 2) E.O.Fischer u. W.Hafner, *Z.Naturf.* 10b, 665 (1955)
- 3a) E.O.Fischer u. W.Hafner, *Z.Naturf.* 8b, 444 (1953)
b) G.Wilkinson, *J.Am.Chem.Soc.* 76, 209 (1954)
c) F.A.Cotton and G.Wilkinson, *Z.Naturf.* 9b, 417 (1954)
- 4) E.O.Fischer u. W.Hafner, *Z.Naturf.* 10b, 140 (1955)
E.O.Fischer, W.Hafner u. H.O.Stahl, *Z.anorg.allg.Chem.* 282, 47 (1955)
- 5a) W.Hafner, Dissertation Techn.Hochschule München 1956
b) E.O.Fischer u. H.P.Kögler, *Angew.Chem.* 68, 462 (1956)
- 6) E.O.Fischer u. K.Öfele, *Chem.Ber.* 90, 2532 (1957)
- 7a) E.O.Fischer u. H.P.Kögler, *Z.Naturf.* 13b (1958) 197
b) H.P.Kögler, Dissertation Techn.Hochschule München 1958
- 8) G.Natta, R.Ercoli u. F.Calderazzo, *Chim. e Ind. (Milano)* 40, 287 (1958)
B.Nicholls and M.C.Whiting, *J.Chem.Soc. (London)*, Proc. 1958, 152
E.O.Fischer u. K.Öfele, *Z.Naturforschg.* 13b, 458 (1958)
E.O.Fischer, K.Öfele, H.Essler, W.Fröhlich, J.P.Mortensen u. W.Semmlinger,
Chem.Ber. 91, 2763 (1958)
E.O.Fischer, N.Kriebitzsch u. R.D.Fischer, *Chem.Ber.* 92, 3214 (1959)
J.P.Mortensen, Dissertation Techn.Hochschule München 1960
- 9) vgl. N.V.Sidgwick, *Chem.Rev.* 9, 77 (1931), sowie
N.V.Sidgwick and R.W.Bailey, *Proc.Roy.Soc.* 144, 521 (1934)
und Zitate bei Pauling, *J.Am.Chem.Soc.* 53, 1367 und 3225 (1931)
- 10) G.Wilkinson u. F.A.Cotton in "Progress in Inorganic Chemistry",
Vol.I, Seite 30 ff., New York 1959
- 11) Fr.Scherer, Dissertation Univ. München 1961
- 12) R.B.Woodward, M.Rosenblum and W.C.Whiting, *J.Am.Chem.Soc.* 74,
3458 (1952)
- 13) M.Rausch, E.O.Fischer and H.Grubert, *Chem. and Ind.*, 756 (1958)
und *J.Am.Chem.Soc.* 82, 76 (1960)
- 14a) E.O.Fischer, Frühjahrstagung Am.Chem.Soc., San Francisco, April 1958
b) E.O.Fischer u. K.Plesske, *Chem.Ber.* 91, 2719 (1958)
c) F.A.Cotton and J.R.Leto, *Chem. and Ind.*, 1368 (1958)
d) J.Kozikowski, R.E.Maginn u. Mitarb., *J.Am.Chem.Soc.* 81, 2995 (1959)
- 15) E.O.Fischer u. K.Plesske, *Chem.Ber.* 94, 93 (1961)
- 16a) F.Calderazzo, R.Ercoli u. Mitarb., *Chim. e Ind. (Milano)* 42, 52 (1960)
b) E.O.Fischer u. K.Plesske, *Chem.Ber.* 93, 1006 (1960)
c) R.Riemschneider u. Mitarb., *Monatsh.* 91, 307 (1960)
- 17) K.Ulm, Diplomarbeit Univ. München 1960

- 18) H.P.Fritz u. R.Schneider, Chem.Ber. 93, 1171 (1960)
- 19) T.S.Piper and G.Wilkinson, J.inorg.nucl.Chem. 3, 104 (1956)
- 20) E.O.Fischer u. K.Fichtel, Chem.Ber. 94, 1200 (1961)
- 21) E.O.Fischer, K.Fichtel u. K.Öfele, Chem.Ber. im Erscheinen
- 22) Nach Messungen von A.Sepp, Physikal.Inst.der Techn.Hochschule München
- 23) H.P.Fritz, Chem.Ber. 92, 780 (1959)
- 24) Nach Messungen von K.Fichtel
- 25) Nach Messungen von H.G.Olf, Physikal.Inst. der Techn.Hochschule München
- 26) E.O.Fischer u. H.Werner, Chem.Ber. 92, 1423 (1959)
- 27) E.O.Fischer u. K.Ulm, Z.Naturf. 15b, 59 (1960)
- 28) E.O.Fischer u. H.Werner, Tetrahydron Letters Heft 1, S. 17 (1961)
H.P.Fritz, Chem.Ber. 94, 1217 (1961)
- 29) Für die Ermöglichung der Messung danke ich Herrn Dr.W.Brügel,
Badische Anilin- u. Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, für ihre Aus-
wertung H.Keller verbindlich.
- 30) Nach Untersuchungen von R.D.Fischer
- 31) H.J.Dauben jr. and D.J.Bertelli, J.Am.Chem.Soc. 83, 497 (1961)
- 32) E.O.Fischer u. R.D.Fischer, Angew.Chem. 72, 919 (1960)
- 33) G.Winkhaus and G.Wilkinson, Proc.Chem.Soc. (London) 311 (1960)
- 34) L.Nigam, R.S.Nyholm and M.H.B.Stiddard, J.Chem.Soc. (London) 1806 (1960)
- 35) E.O.Fischer u. K.Bittler, Z.Naturf. 16b, 225 (1961)
- 36) E.O.Fischer u. K.Bittler, Z.Naturf. im Erscheinen
- 37) Für die Ermöglichung der Messung sei Herrn Dr.G.Höckeles vom Inst.
für Holzforschung der Univ.München herzlich gedankt.
- 38) C.G.Barracrough, J.Lewis and R.S.Nyholm, J.Chem.Soc. (London)
3552 (1959), sowie nach noch unveröffentlichten Untersuchungen von
H.P.Fritz. Vgl. auch J.Lecomte in "Handbuch der Physik", herausg.
von S.Flügge, Berlin 1958, Band XXVI, S. 825 ff.
- 39) Nach Untersuchungen von R.Schneider
- 40) Herrn Dr.E.Biekert, MPI für Biochemie, München, sei für die Aufnahmen
freundlich gedankt.
- 41) H.Steinfink, B.Post u. J.Fankuchen, Acta crystallogr. (Copenhagen)
8, 420 (1955)
- 42) G.S.Smith and J.L.Hoard, J.Am.Chem.Soc. 81, 3907 (1959)
- 43) H.Stammreich, D.Bassi, O.Sala u. H.Siebert, Spectrochim.Acta 13,
192 (1958)
- 44) H.Siebert, Z.anorg.allg.Chem. 275, 225 (1954)
- 45) Die theoretischen Interpretationen der Messergebnisse gab H.P.Fritz.
Ihm sei freundlich dafür gedankt.
- 46) Nach Untersuchungen von P.Kuzel, teilweise in 47)
- 47) E.O.Fischer, K.Ulm u. P.Kuzel, Chem.Ber. in Vorbereitung

- 48) vergl. auch J.C.Thomas, Chem. and Ind. (London), 1388 (1956)
- 49) Siehe Zusammenfassung in Houben-Weyl, Methoden der org.Chemie, Band V/4, S. 34-37, Stuttgart 1960
- 50) S.M.E.Englert and S.M.McElvain, J.Am.Chem.Soc. 51, 865 (1929)
- 51) W.Steinkopf u. R.Bessaritsch, J.prakt.Chem.[2] 109, 261 (1929)
- 52) J.D.Billimoria and N.F.Maclagan, J.Chem.Soc. (London) 3257 (1954)
- 53) D.G.Coe, S.R.Landauer u. H.N.Rydon, J.Chem.Soc. (London) 2284 (1954)
- 54) J.Lecomte, J.Chim.Phys. 50, 53 (1953)
- 55) E.O.Fischer, H.P.Kögler u. P.Kuzel, Chem.Ber. 93, 3006 (1960)
- 56) E.Speyer u. K.Wolf, Ber.dtsch.chem.Ges. 60, 1424 (1927)
- 57) M.D.Rausch and G.N.Schrauzer, Chem. and Ind., 957 (1959)
- 58) W.Strohmeier u. Kl.Gerlach, Z.Naturf. 15b, 413 (1960)
- 59) H.P.Fritz, H.Keller u. E.O.Fischer, Naturw. 48, 518 (1961)
- 60) G.O.Schenck, Angew.Chem. 64, 12 (1952)
- 61) H.Hanson and W.W.Beeman, Phys.Rev. 76, 118 (1949)
- 62) G.Mitchell and W.W.Beeman, J.Chem.Phys. 20, 1298 (1952)
- 63) Dissertationen von E.Kauer (1955), K.Böke (1957), A.Schneider (1960), Diplomarbeit von E.Vogg (1958), sämtliche Techn.Hochschule München
- 64) E.Kauer, Z.Phys.Chem., Neue Folge, 6, 105 (1956)
- 65) G.Joos u. K.H.Peter, Z.Phys.Chem., Neue Folge, 18, 74 (1958)
- 66) Herrn Privatdozent Dr.W.Waidelich und Herrn Dipl.-Phys. G.Fiedler sei an dieser Stelle für die freundliche Genehmigung zur Wiedergabe und für Diskussionen gedankt.
- 67) H.Lund u. J.Bjerrum, Ber.dtsch.chem.Ges. 64, 210 (1931)
- 68) S.Vigoureux, Dissertation Techn.Hochschule München 1959
- 69) Al₂O₃, neutral, Aktivitätsstufe I, der Firma M.Woelm, Eschwege
- 70) G.Kapsenberg, Kolloid.-Z. 86, 23 (1939)
- 71) nachgebildet der von P.Wulff u. A.Heigl, Ph.Ch.A, 153, 197 (1931) beschriebenen Anordnung.
- 72) G.Wilkinson and F.A.Cotton, Chem. and Ind., 307 (1954)
- 73) dargestellt aus 1,2-Dijodäthan [nach A.Semenoff, Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie 17, 483 (1864)] und Pyridiniumhydrojodid nach 51)
- 74) Hochdruckbrenner Q 81, Quarzlampen GmbH Hanau
- 75) der Firma H.Hanf, Berlin-Wittenau, für röntgenographische Messungen nach Debye-Scherrer
- 76) A.Schleede u. M.Weilmann, Z.Kristallogr. 83, 148 (1932).

Lebenslauf

Als Sohn des Diplom-Ingenieurs Wilhelm Ulm und seiner Ehefrau Johanna, geb. Grabski, wurde ich am 3. August 1934 in Berlin-Lankwitz geboren. Meine Kindheit verlebte ich in Finkenkrug/Kreis Osthavelland der Mark Brandenburg, wo ich auch ab September 1941 die Volksschule besuchte. Im Jahre 1946 setzte ich meine Schulausbildung an der Wald-Oberschule in Berlin-Charlottenburg fort. Wegen mehrfachen Umzugs wurde ich 1948 Schüler der Lilienthal-Oberschule in Berlin-Lichterfelde-West, trat dann 1951 in die Kirchenpauer-Oberschule zu Hamburg-Hamm ein, um schliesslich 1952 an das Alte Realgymnasium in München zu wechseln. Dort legte ich im Juli 1954 die Reifeprüfung ab. Im Wintersemester 1954/55 begann ich das Studium der Chemie an der Universität München. Die Diplom-Vorprüfung bestand ich am 12. Juli 1957, die Hauptprüfung folgte am 30. April 1959. Sie wurde mit der Diplomarbeit am 31. April 1960 abgeschlossen, die ich wie die nachfolgende Dissertation unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer ausführte.

